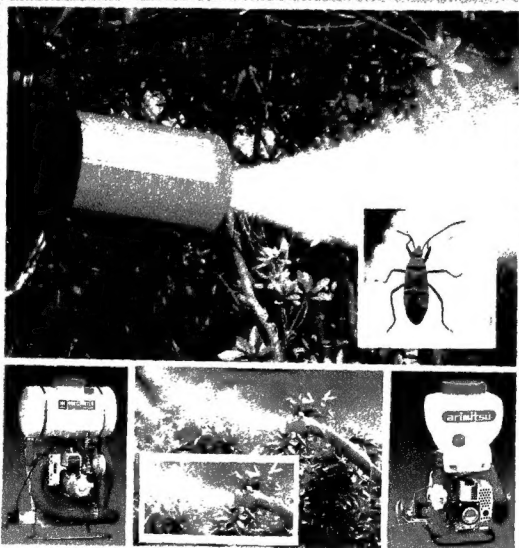


الطبعة الثانية

# الاتجاهات الحديثة في المبيدات ومكافحة الحشرات

الجزء الأول

«الاقتصاديات - التركيب - السلوك»



تأليف

الدكتور / زيدان هندی عبد الحمید      الدكتور / محمد إبراهيم عبد الخید



الدار العربية للنشر والتوزيع



**الاتجاهات الحديثة في المييدات  
ومخافة الحشرات**

الجزء الأول

« الاقتصاديات — التركيب — السلوك »

١٩٩٥





الطبعة الثانية

# الاتجاهات الحديثة في المبيدات ومكافحة الحشرات

الجزء الأول  
« الاقتصاديات – التركيب – السلوك »

تأليف

الدكتور / زيدان هندی عبد الحمید	الدكتور / محمد إبراهيم عبد المجید
أستاذ كيمياء المبيدات – كلية الزراعة جامعة عين شمس	أستاذ المبيدات ومكافحة الآفات – كلية الزراعة جامعة عين شمس



الدار العربية للنشر والتوزيع

• حقوق النشر

الاتجاهات الحديثة فى المبيدات  
ومكافحة الحشرات  
الجزء الأول  
« الاقتصاديات — التركيب — السلوك »

الطبعة الثانية

رقم الأمداع

٩٥/٧٢١١

I. S. B. N.

977 - 258 - 082 - 9

جميع حقوق التأليف والطبع والنشر محفوظة  
للدار العربية للنشر والتوزيع

٣٢ ش عباس العقاد - مدينة نصر - القاهرة

٢٦٢٥١٥٢ - ٢٦٢٣٣٧٧ فاكس : ٢٦٢٣٣٧٧

لا يجوز نشر أى جزء من الكتاب ، أو اختزان مادته بطريقة الاسترجاع ، أو نقله على أى وجه ،  
أو بأى طريقة هواء أكانت إلكترونية ، أم ميكانيكية ، أم بالتصوير ، أم بالتسجيل ، أم بخلاف  
ذلك إلا بموافقة الناشر على هذا كتابة ، ومقيداً .

## مقدمة الناشر

يتزايد الاهتمام باللغة العربية في بلادنا يومًا بعد يوم ، ولاشك أنه في الغد القريب ستستعيد اللغة العربية هيبتها التي طالما امتنت وأذلت من أبنائها وغير أبنائها ، ولا ريب في أن إذلال لغة أمة من الأمم هو إذلال ثقافتها وفكرها للأمة نفسها ، الأمر الذي يتطلب تضافر جهود أبناء الأمة رجالاً ونساءً ، طلاباً وطلبات ، علماء ومتقنين ، مفكرين وسياسيين في سبيل جعل لغة العروبة تحتل مكانتها اللائقة التي اعترف المجتمع الدولي بها لغة عمل في منظمة الأمم المتحدة ومؤسساتها في أنحاء العالم ؛ لأنها لغة أمة ذات حضارة عريقة استوعبت — فيما مضى — علوم الأمم الأخرى ، وصهرتها في بوتقتها اللغوية والفكرية ؛ فكانت لغة العلوم والآداب ، ولغة الفكر والكتابة والمخاطبة .

إن الفضل في التقدم العلمي الذي تتمتع به دول أوروبا اليوم يرجع في واقعها إلى الصحوحة العلمية في الترجمة التي عاشتها في القرون الوسطى . فقد كان المرجع الوحيد للعلوم الطبية والعلمية والاجتماعية هو الكتب المترجمة عن العربية لابن سينا وابن الهيثم والفارابي وابن خلدون وغيرهم من عمالقة العرب . ولم ينكر الأوروبيون ذلك ، بل يسجل تاريخهم ما ترجموه عن حضارة الفراعنة والعرب والإغريق ، وهذا يشهد بأن اللغة العربية كانت مطوعة للعلم والتدريس والتأليف ، وأنها قادرة على التعبير عن متطلبات الحياة وما يستجد من علوم ، وأن غيرها ليس بأدق منها ، ولا أقدر على التعبير . ولكن ما أصاب الأمة من مصائب وجعود بدأ مع عصر الاستعمار التركي ، ثم البريطاني والفرنسي ، عاق اللغة من النمو والتطور ، وأبعدنا عن العلم والحضارة ، ولكن عندما أحس العرب بأن حياتهم لا بد من أن تتغير ، وأن جهودهم لا بد أن تدب فيه الحياة ، اندفع الرواد من اللغويين والأدباء والعلماء في إنماء اللغة وتطويرها ، حتى أن مدرسة قصر العيني في القاهرة ، والجامعة الأمريكية في بيروت درست الطب بالعربية أول إنشائها . ولو تصفحنا الكتب التي ألقت أو ترجمت يوم كان الطب يدرس فيها باللغة العربية لوجدناها كتبًا ممتازة لا تقل جودة عن أمثالها من كتب الغرب في ذلك الحين ، سواء في الطب ، أو حسن التعبير ، أو براعة الإيضاح ، ولكن هذين الموهدين تنكرا للغة العربية فيما بعد ، وسادت لغة المستعمر ، وفرضت على أبناء الأمة فرضاً ، إذ رأى الأجنبي أن في خنق اللغة بجلاً لمرقلة تقدم الأمة العربية . وبالرغم من المقاومة العنيفة التي قابلها ، إلا أنه كان بين المواطنين صنائع سبقوا الأجنبي فيما يتطلع إليه ، ففتنوا في أساليب التلقين له اكتساباً لمرضاته ، ورجال تأثروا بجمالات المستعمر الظالمة ، يشككون في قدرة اللغة العربية على استيعاب الحضارة الجديدة ، وغاب عنهم ما قاله الحاكم الفرنسي لجيشه الزاحف إلى الجزائر : « علموا لغتنا واتشروها حتى تحكم الجزائر ، فإذا حكمت لغتنا الجزائر ، فقد حكمتها حقيقة . »

فهل لى أن أوجه نداءً إلى جميع حكومات الدول العربية بأن تبادر — فى أسرع وقت ممكن — إلى اتخاذ التدابير ، والوسائل الكفيلة باستعمال اللغة العربية لغة تدرىس فى جميع مراحل التعليم العام ، والمنهى ، والجامعى ، مع العناية الكافية باللغات الأجنبية فى مختلف مراحل التعليم لتكون وسيلة الاطلاع على تطور العلم والثقافة والافتتاح على العالم . وكلنا ثقة من إيمان العلماء والأساتذة بالعربى ، نظراً لأن استعمال اللغة القومية فى التدريس ييسر على الطالب سرعة الفهم دون عائق لغوى ، وبذلك تزداد حصيلة الدراسة ، ويرتفع بمستواه العلمى ، وذلك يعتبر تأصيلاً للفكر العلمى فى البلاد ، وتمكيناً للغة القومية من الازدهار والقيام بدورها فى التعبير عن حاجات المجتمع ، وألفاظ ومصطلحات الحضارة والعلوم .

ولا يغيب عن حكومتنا العربية أن حركة التعريب تسير متباطئة ، أو تكاد تتوقف ، بل تُحارب أحياناً ممن يشغلون بعض الوظائف القيادية فى سلك التعليم والجامعات ، ممن ترك الاستعمار فى نفوسهم عقداً وأمراساً ، رغم أنهم يعلمون أن جامعات إسرائيل قد ترجمت العلوم إلى اللغة العبرية ، وعدد من يتخاطب بها فى العالم لا يزيد على خمسة عشر مليوناً يهودياً ، كما أنه من خلال زياراتى لبعض الدول ، واطلاعى وجدت كل أمة من الأمم تدرس بلغتها القومية مختلف فروع العلوم والآداب والتقنية ، كاليابان ، وإسبانيا ، ودول أمريكا اللاتينية ، ولم تشكك أمة من هذه الأمم فى قدرة لغتها على تغطية العلوم الحديثة ، فهل أمة العرب أقل شأناً من غيرها ؟!

وأخيراً .. وتمشيًا مع أهداف الدار العربية للنشر والتوزيع ، وتحقيقاً لأغراضها فى تدعيم الإنتاج العلمى ، وتشجيع العلماء والباحثين فى إعادة مناهج التفكير العلمى وطرائقه إلى رحاب لغتنا الشريفة ، تقوم الدار بنشر هذا الكتاب المتميز الذى يعتبر واحداً من ضمن ما نشرته - وستقوم بنشره - الدار من الكتب العربية التى قام بتأليفها نخبة ممتازة من أساتذة الجامعات المصرية والعربية المختلفة .

وبهذا ... ننفذ عهداً قطعناه على المصطفى قنماً فيما أردناه من خدمة لغة الوحى ، وفيما أراد الله تعالى لنا من جهاد فيها .

وقد صدق الله العظيم حينما قال فى كتابه الكريم ﴿ وَقُلْ اعْمَلُوا فَسَيَرَى اللهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ ، وَسِعَرَدُونَ إِلَىٰ عَالِمِ الْغَيْبِ وَالشَّهَادَةِ فَيُنَبِّئُكُمْ بِمَا كُنْتُمْ تَعْمَلُونَ ﴾ .

## محمد درباله

الدار العربية للنشر والتوزيع

## مقدمة

نتشرف بأن نقدم لقراءتنا الأعزاء الجزء الأول من هذا الكتاب ، وخاصة للطلاب الدارسين ، والزملاء العاملين في مجال مكافحة الآفات ، والذين يقومون بلور حيوى في سبيل تحقيق برامج الأمن الغذائى للسكان ، والحفاظ على الصحة العامة . ونظراً لتلك الزيادة الهائلة في تعداد السكان ، والتي بلغت وفقاً لتقرير صندوق الأمم المتحدة للسكان ، في يوليو ١٩٨٧م حوالى خمسة مليارات نسمة ... أصبحت عملية إنتاج الغذاء الكافى لهذا العدد السكانى الضخم أمراً ضرورياً للغاية . ومن ثم .. أصبحت مشاركة الآفات لغذاء الإنسان من أكثر المشاكل تعقيداً ؛ إذ بلغ الفقد فى المحاصيل نتيجة الإصابة بالحشرات ، والأمراض ، والحشائش حوالى ٣٥٪ من إنتاج المحاصيل .

وقد قصدنا أن يكون الكتاب محاولة جادة لتشخيص وإلقاء الضوء على ماهية ميبدات الآفات من حيث اقتصاديات استخدام المبيدات ، والقواعد المنظمة لتسجيل وتداول المبيدات ، وأساسيات تحليل ، وتقييم ، وتجهيز ، وتطبيق المبيدات ، مسترشدين فى ذلك بالتطور التاريخى لصناعة المبيدات ، ومكافحة المبيدات بالوسائل الكيميائية ، وغير الكيميائية .

لقد قال الله سبحانه وتعالى فى تنزيله العزيز :

﴿ فأرسلنا عليهم الطوفان والجراد والقمل والضفادع والدم آيات مفصلات ، فاستكبروا وكانوا قوماً مجرمين ﴾

( الآية ١٣٣ / سورة الأعراف )

ولايعنى ذلك بطبيعة الحال أن العلاقة بين الحشرات والإنسان سيئة على طول الخط ؛ لما تسببه الحشرات من أضرار صحية بالإنسان ، وحيواناته المستأنسة ، وزراعاته التى تتوقف عليها حياته ورفاهيته . فعلى الجانب الآخر .. يوجد العديد من الحشرات النافعة ، مثل : عسل النحل ، والذى يقوم بإسهام ضخم فى عمليتى التلقيح : النانق والخلطى لأزهار المحاصيل المختلفة ، وأشجار الفاكهة ، فضلاً عن إخراج العسل ، والذى أثبتت الدراسات العلمية - يوماً بعد يوم - أهميته البالغة فى شفاء العديد من الأمراض ، والعلل التى لاتنفيد معها الأدوية المختلفة . وقد ورد ذلك فى قوله تعالى :

﴿ وأوحى ربك إلى النحل أن اتخذى من الجبال بيوتاً ، ومن الشجر ، وما يعرشون . ثم كلّى من كل الثمرات ، فاسلكى سبل ربك . ذلك يخرج من بطونها شراب مختلف ألوانه ، فيه شفاء للناس . إن فى ذلك لآية لقوم يتفكرون ﴾

( الآيات ٦٨ ، ٦٩ / سورة النحل )

لعل البعض يؤمن بسهولة قتل الحشرات باستخدام السموم ، وإن كان هذا يحدث أحياناً ، إلا أن هذه الكائنات مزودة بالعديد من وسائل الحماية المتطورة ، علاوة على قدرتها الفائقة على تحمل فعل السموم بعد تكرار التعرض لها ، ولعل التحدى القائم بين الإنسان والحشرات خير شاهد على ذلك . وانطلاقاً من التزامنا بتحديث الموضوعات التى يتضمنها هذا الجزء ، آثرنا أن نضيف للكتاب أحدث قائمة مصطلحات ظهرت - حتى الآن - فى مجال مييدات الآفات ، وذلك لتحقيق أقصى فائدة ممكنة .

نرجو أن تكون لهذه الاضافة أثرها فى إلقاء الضوء على الأسلوب الأمثل للدراسة اقتصاديات ، وسلوك ، وتركيب الحشرات والمييدات بما يحقق الفائدة المرجوة منه .  
والله ولى التوفيق ،

**المؤلفان**

## الإهداء

إلى ....  
أفراد أسرتنا الكرام ....  
أساتذتنا الأجلاء  
زملائنا الأوفياء  
طلابنا الأعزاء  
ذلك القيس من العلم الذى نرجو أن  
يرسم أبعاداً جديدة لآفاق مستقبل فكرى مشوق

المؤلفان

# المحتويات

## القسم الأول

### اقتصاديات — تسجيل — تحليل — تقييم — تجهيز وتطبيق المبيدات

#### الفصل الأول : إقتصاديات وتكنولوجيا واعتبارات استخدام المبيدات في مكافحة الآفات .

- أولاً : مقدمة عن مكافحة الآفات ..... ١٩
- ثانياً : أهمية استخدام المبيدات في مكافحة الآفات ..... ٢٣
- ثالثاً : تطور تكنولوجيا استخدام المبيدات ..... ٢٧
- رابعاً : خطورة الاستئثار في صناعة المبيدات ..... ٣١
- خامساً : الاعتبارات الواجب مراعاتها لاتخاذ قرار استخدام المبيدات ..... ٣٨
- سادساً : تاريخ استخدام المبيدات في مصر ..... ٤٦

#### الفصل الثاني : القواعد المنظمة لتسجيل وتداول المبيدات

- أولاً : مقدمة ..... ٥٧
- ثانياً : بعض المسميات الخاصة بتسجيل المبيدات ..... ٥٨
- ثالثاً : البيانات المطلوبة لتسجيل المبيد ..... ٦٤
- رابعاً : التعليمات الخاصة بالاستخدام ..... ٨٠
- خامساً : قانون تداول المبيدات المصري ..... ٨٤

#### الفصل الثالث : أساسيات تحليل وتقدير مستحضرات ومخلفات المبيدات

- أولاً : مقدمة ..... ٩٥
- ثانياً : أسس تحليل مستحضرات المبيدات ..... ٩٦
- ثالثاً : أسس تقدير مخلفات المبيدات ..... ١٠٣
- رابعاً : المشاكل المتعلقة بتقدير مخلفات الثابتة ..... ١١٤
- خامساً : الاعتبارات الواجب مراعاتها قبل أخذ العينة ..... ١١٧
- سادساً : الاعتبارات الواجب مراعاتها عند أخذ العينات ..... ١٢٢



سابعاً : تجهيز العينات ..... ١٢٥

## الفصل الرابع : أهمية مستحضرات المبيدات في مكافحة الآفات

أولاً : مقدمة ..... ١٣٧

ثانياً : بعض المعلومات والمصطلحات الأساسية في مجال مستحضرات المبيدات ..... ١٤٠

ثالثاً : الخواص المحددة لكفاءة المستحضرات ..... ١٤٥

## الفصل الخامس : طرق استخدام مبيدات الآفات كعامل محدد لنجاح المكافحة الكيميائية

أولاً : مقدمة ..... ١٦٧

ثانياً : طرق استخدام المبيدات ..... ١٦٨

## الفصل السادس : بعض جوانب الرش الجوي ووسائل إحكام ومتابعة التطبيق .

أولاً : مقدمة ..... ١٩١

ثانياً : اقتصاديات ومتطلبات الرش الجوي ..... ١٩٣

ثالثاً : طبيعة الرش ..... ١٩٧

رابعاً : الخواص الطبيعية لخلفات الرش بال ULV على الأهداف الحيوية ..... ٢١٠

خامساً : التعليمات التنفيذية للرش بالطائرات في مصر ..... ٢١١

## القسم الثاني

## التخصص والعلاقة بين التركيب الكيميائي والفاعلية

### الفصل الأول : الأهمية الاستراتيجية لتخليق وتوفير مبيدات كيميائية متخصصة

أولاً : مقدمة ..... ٢٢٣

ثانياً : أساسيات الفعل التخصص للسيدات الحشرية ..... ٢٢٩

### الفصل الثاني : العلاقة بين التركيب الكيميائي للمبيدات والتأثير البيولوجي ضد الآفات

أولاً : مقدمة ..... ٢٤٥

ثانياً : النشاط والفاعلية الكيميائية ..... ٢٥٨

ثالثاً : العلاقة بين التركيب الكيميائي والفاعلية البيولوجية ..... ٢٦٢

## القسم الثالث المجموعات الكيميائية المختلفة لمبيدات الآفات

### الفصل الأول : أهم مجموعات المبيدات الحشرية

- أولاً : مقدمة ..... ٢٨١  
ثانياً : بعض استنتاجات عن العلاقة بين التركيب والفاعلية ..... ٢٨٤  
ثالثاً : المبيدات غير العضوية ..... ٢٨٧

### الفصل الثاني : المركبات ذات الأثر الطبيعي

- أولاً : المواد الكيميائية الموجودة طبيعياً في النباتات ..... ٢٩٧  
ثانياً : المبيدات الحشرية من أصل نباتي ..... ٣٠٢

### الفصل الثالث : مركبات الكلور العضوية

- أولاً : الـ ( د. د. ت ) ومشتقاته ..... ٣١١  
ثانياً : سادس كلوريد البنزين ، واللددين ..... ٣١٨  
ثالثاً : المركبات الحلقية الكلورينية ( السيكلوداين ) ..... ٣١٩

### الفصل الرابع : المبيدات الفوسفورية العضوية

- أولاً : مقدمة ونظرة تاريخية ..... ٣٢٥  
ثانياً : الأهمية الحيوية للفوسفور ، والخواص المميزة للمبيدات الحشرية الفوسفورية  
العضوية ..... ٣٢٨

### الفصل الخامس : مبيدات الكاربامات

- أولاً : مقدمة ..... ٣٣٩  
ثانياً : تمثيل الكاربامات ..... ٣٤٤  
ثالثاً : تنشيط الكاربامات ..... ٣٤٦

### الفصل السادس : البيثرينات المخلفة

- أولاً : بعض الصفات الأساسية للبيثرينات الطبيعية والمخلفة ..... ٣٥١  
ثانياً : أهمية البيثرينات المخلفة في مكافحة الآفات ..... ٣٥٢  
ثالثاً : التطور التاريخي للبيثرينات المصنعة ..... ٣٥٣

٣٥٤	رابعاً : تركيب البيرثرينات المخلفة . . . . .
٣٦٢	خامساً : أساس تقييم كفاءة البيرثرينات المخلفة ومكونات الإسترات . . . . .
٣٦٥	سادساً : التمثيل المقارن للبيرثرينات المخلفة الحديثة . . . . .
٣٧٨	سابعاً : الانحيار الضوئي للبيرثرينات المخلفة . . . . .
٣٨٣	ثامناً : تقنيات التفاعلات الضوئية للبيرثرينات . . . . .
٣٨٤	تاسعاً : موقف تداول المركبات بين الشركات . . . . .

## القسم الرابع

### سمية المبيدات على الحشرات والإنسان

**الفصل الأول : أهم العوائق التي تعترض دخول المبيدات داخل جسم الحشرات**

٣٩٣	أولاً : نبذة تاريخية ، وأهم المجموعات الرئيسية . . . . .
٣٩٨	ثانياً : حساسية الحشرات لدخول السموم . . . . .

**الفصل الثاني : بعض المعلومات الأساسية المتعلقة بسمية المبيدات على الحشرات والتدبيرات**

٤١٧	أولاً : مجالات علم دراسة السموم . . . . .
٤١٨	ثانياً : الفعل الدوائى والسام لبعض السموم الهامة . . . . .
٤١٩	ثالثاً : الفعل المتخصص للمبيدات الحشرية . . . . .
٤٢١	رابعاً : أعراض التسمم بالمبيدات الحشرية . . . . .
٤٢٤	خامساً : كيفية إحداث القتل . . . . .
٤٢٥	سادساً : تتابع حدوث التسمم حتى الموت . . . . .
٤٢٧	سابعاً : المعلومات الكيميائية الواجب معرفتها ووضعها فى الاعتبار . . . . .
٤٢٩	ثامناً : ميكانيكية إحداث الأثر السام . . . . .

**الفصل الثالث : فارماكولوجيا الأعصاب فى الحشرات**

٤٣٣	أولاً : التوصيل العصبى . . . . .
٤٣٩	ثانياً : النقل الانصالى . . . . .
٤٤٣	ثالثاً : أنواع الاستريزات . . . . .
٤٤٥	رابعاً : أثر المبيدات الحشرية على التنظيم الحيوية فى العصب . . . . .

## الفصل الرابع : طرق التأثير والسمية النوعية للمبيدات

- أولاً : مجموعات المبيدات الحشرية غير العضوية ..... ٤٤٩  
ثانياً : المبيدات الحشرية العضوية من الأصل النباتي ..... ٤٥٥  
ثالثاً : المبيدات الكلورينية ..... ٤٦٥  
رابعاً : المبيدات الفوسفورية العضوية ..... ٤٧٣  
خامساً : مبيدات الكاربامات ..... ٤٨٣

## الفصل الخامس : التأثير السمي العصبي المتأخر لبعض المبيدات الفوسفورية العضوية

- أولاً : مقدمة ..... ٤٨٩  
ثانياً : العوامل التي تؤخذ في الاعتبار عند دراسة التأثير السمي العصبي المتأخر في الحيوان ..... ٤٩٢  
ثالثاً : هستولوجيا التأثير السمي العصبي المتأخر في الدجاج ..... ٤٩٤  
رابعاً : العلاقة بين التركيب الكيميائي والتأثير السام المتأخر ..... ٤٩٥  
خامساً : تقنيات الفعل العصبي السام للمبيدات الفوسفورية العضوية ..... ٥٠٠  
سادساً : التأثير السمي العصبي للمركبات الفوسفورية العضوية في الإنسان ..... ٥٠٣

## الفصل السادس : التأثيرات الطفرية لمبيدات الآفات

## الفصل السابع : الاحتمالات الوقائية من خطر التسمم بالمبيدات

- أولاً : بالنسبة للإنسان ..... ٥١٧  
ثانياً : بالنسبة للحيوان ..... ٥١٩

## الفصل الثامن : تمثيل مبيدات الآفات

- أولاً : مقدمة ..... ٥٢٣  
ثانياً : أهم طرق تمثيل مبيدات الآفات ..... ٥٢٧  
— المراجع ..... ٥٤٣  
— قائمة المصطلحات ..... ٥٥١

# القسم الأول

اقتصاديات — تسجيل — تحليل — تقييم — تجهيز  
وتطبيق المبيدات

- الفصل الأول : اقتصاديات وتكنولوجيا واعتبارات استخدام المبيدات  
في مكافحة الآفات .
- الفصل الثاني : القواعد المنظمة لتسجيل وتداول المبيدات .
- الفصل الثالث : أساسيات تحليل وتقدير مستحضرات ومخلفات  
المبيدات .
- الفصل الرابع : الدور الهام الذى تلعبه مستحضرات المبيدات في  
مكافحة الآفات .
- الفصل الخامس : طرق استخدام مبيدات الآفات كعامل محدد لنجاح  
المكافحة الكيميائية .
- الفصل السادس : بعض جوانب الرش الجوى ، ووسائل إحكام ومتابعة  
التطبيق .



# الفصل الأول

اقتصاديات وتكنولوجيا واعتبارات استخدام المبيدات  
في مكافحة الآفات

- أولاً : مقدمة عن مكافحة الآفات .
- ثانياً : أهمية استخدام المبيدات في مكافحة الآفات .
- ثالثاً : تطور تكنولوجيا استخدام المبيدات .
- رابعاً : خطوات الاستثمار في صناعة المبيدات .
- خامساً : الاعتبارات الواجب مراعاتها لاتخاذ قرار استخدام المبيدات .
- سادساً : تاريخ استخدام المبيدات في مصر .





## الفصل الأول

### اقتصاديات وتكنولوجيا واعتبارات استخدام المبيدات في مكافحة الآفات

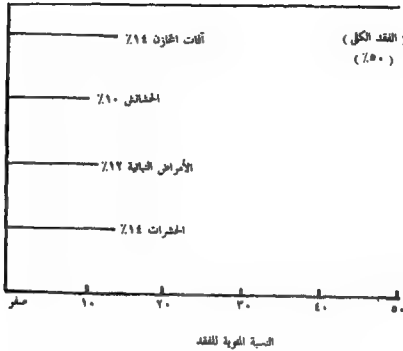
أولاً : مقدمة عن مكافحة الآفات

١ — تعريف الآفة والضرر

عرّف Conway عام ١٩٦٨ الآفة Pest بأنها عبارة عن كائن حي يسبب أضراراً للإنسان وممتلكاته . وتسبب هذه الأضرار نقصاً في قيمة وكمية مصادر ومقومات حياة الإنسان الهامة نتيجة للتأثير على إنتاجية ونوعية المحاصيل المختلفة والمواد الغذائية والألياف ، وذلك من خلال نقل مسببات الأمراض ، أو إحداث خلل في النظام البيئي . وتشمل الآفات مدى واسعاً من الكائنات الحية ، فهي تضم الحشرات Insects ، والحلم Mites ، والقراد Ticks ، والتماتودا Nematodes ، والفطريات Fungi ، والبكتريا Bacteria ، والفيروسات Viruses ، والحشائش Weeds ، والقوارض Rodents والطيور Birds ، والرخويات Molluscs ، والقشريات Crustaceans وغيرها . كذلك تضم الآفات بعض الحيوانات الثديية ، مثل القبوط ( ذئب شمال أمريكي ) Coyote ، والأيل ( حيوان مجتر من ذوى الظلف ) Deer . ويتوقف تصنيف الكائن الحي تحت قسم الآفات على مستوى إحداثه للضرر ، فقد لا يبدو الكائن الحي في صورة آفة تحت ظروف للعيشة المناسبة ، ولكنه يتحول إلى آفة عندما يواجهه الإنسان ويستخدم الصراع بينهما ؛ ومن ثم يتخلل التوازن . وقد ظهرت الآفات على وجه الأرض قبل الإنسان بملايين السنين . وأثبتت الحفريات ظهور النباتات أولاً ، ثم الحيوان ، ثم الإنسان .

وتسبب الآفات خسائر بالغة للمحاصيل الزراعية ، حيث بلغت حوالى ٥٠٪ وفقاً للبيانات التى نشرتها منظمة الأغذية والزراعة (FAO) عام ١٩٦٧ . ويوضح شكل ( ١ - ١ ) توزيع نسب الفقد في المحاصيل ، نتيجة للإصابة والضرر بالآفات .

وتعتبر الحشرات من أخطر أنواع الآفات ، فقد سجل منها حوالى ١٠ آلاف نوعاً كآفات هامة



شكل (١ - ١) الخسارة في المحاصيل وفقاً لبيانات منظمة الأغذية العالمية (FAO عام ١٩٦٧)

على المحاصيل ، والحيوانات النافعة ، والإنسان ، والمنتجات المخزونة . ويوجد بالولايات المتحدة الأمريكية وحدها حوالي ١٥٠ - ٢٠٠ نوعاً من الآفات الحشرية الخطيرة ، وحوالي ٤٠٠ - ٥٠٠ نوعاً آخر قد تحدث أضراراً اقتصادية خطيرة في بعض الأحيان . كما يوجد حوالي ثلاثين ألف نوع من النباتات تندرج تحت الحشائش ، منها حوالي ١٨٠٠ نوع تسبب أضراراً اقتصادية هامة وخطيرة ضد المحاصيل الزراعية ، وذلك بالإضافة إلى النباتات الدنيئة ، مثل : الطحالب ، والنباتات الطفيلية ، والنباتات المفترسة للسموم . كما بلغ عدد الأمراض النباتية المتسببة عن الفطريات والمسجلة بالولايات المتحدة الأمريكية حوالي مائة ألف مرض معد للنباتات تسبب بواسطة ٨٠٠٠ نوع من التيمتودا ، و ٢٥٠ نوعاً من الفيروسات ، و ١٦٠ نوعاً من البكتيريا .

ويقوم المزارعون بمكافحة الآفة علاجياً إذا أحدثت ضرراً بسيطاً للمحصول ، حتى لا يستغل الضرر ، وأحياناً تتم المكافحة الوقائية حتى مع غياب الآفة كإجراء وقائي ، وضماناً لعدم حدوث الإصابة . وفي معظم الأحيان قد يكون الإفراط في استخدام المبيدات الكيميائية وقاية للمحصول من أى إصابة متوقعة ، أو استخدامها دون خطة مدروسة وبأسلوب غير علمي عملاً له آثار سلبية من الناحية الاقتصادية والبيئية . وبوجه عام .. تعتمد عملية الكيميائية على تقدير مدى الخسارة في المحصول ، وعلاقته بعدد الآفة المستهدفة . وقد يرجع الضرر الواقع على المحصول في معظم الأحيان إلى تراكم الضرر لمجموعة من الآفات المختلفة . ولذا فإنه من الضروري دراسة تأثير المبيد الآلي Pest Complex على المحصول .

أدخل الإنسان من قديم الزمان العديد من الوسائل بغرض حماية المحاصيل من الآفات الضارة ، بعضها بيولوجي أو زراعي أو طبيعي بتقسيمات ومدلولات الوقت الراهن . وقد أثبتت معظم هذه الطرق كفاءة عالية في وقاية المحاصيل من أخطار الآفات الضارة . وتسجل النقوش المهروغليفيّة الفرعونية القديمة استخدام القدماء المصريين لبهمل المنصل Red Squill في مكافحة الفئران . كما استخدم السوماريون عام ٢٥٠٠ قبل الميلاد مركبات الكبريت الطبيعية لمكافحة الحشرات والحلم . وفي عام ١٥٠٠ قبل الميلاد ، وعلى بعد آلاف الأميال شرق سومر ، استخرج الصينيون المبيدات الحشرية من مصادر نباتية ، واستخدموها في حماية بلنور النباتات من الإصابات الحشرية ، وكذا لتدعيم النباتات المصابة فعلاً ببعض الآفات الحشرية .

وقد قام الصينيون قبل عدة قرون من الميلاد بإدخال كثير من طرق ووسائل المكافحة بغرض التحكم في كثافة الآفات الحشرية عن طريق استخدام الأعداء الحيوية ، وكذا تنظيم توقيت زراعة المحاصيل . وفي عام ٣٠٠ بعد الميلاد أدخلت طرق مكافحة الحشرات من خلال مزارع المفترسات ، حيث أطلق نوع من الحمل المفترس على الخنافس الناقية لأشجار الفاكهة . وظهرت أول طريقة لمكافحة الحشائش عام ٦٠٠ - ٥٠٠ قبل الميلاد ، حيث قام الإنسان بالتخلص منها عن طريق جمعها يدوياً . وظهرت أول فأس خشبية عام ٢٠٠٠ - ٣٠٠٠ قبل الميلاد ، كما ظهر أول محرث خشبي عام ١٠٠٠ قبل الميلاد ، بينما استخدم أول محرث حديدي تجره الأحصنة عام ١٨٣٧ .

### ٣ - الأسس الحديثة في مكافحة الآفات Foundations of Modern Pest Control

تميز النصف الثاني من القرن التاسع عشر وأوائل القرن العشرين بمحدث نهضة كبيرة في مجال مكافحة الآفات ، حيث تم تحديد أسس هذا العلم ، كما أنشئ العديد من محطات التجارب والبحوث الزراعية في مختلف بلدان العالم ، وتحت ظروف بيئية متباينة . وبدأ العلماء في اكتشاف الأسس البيولوجية لطرق مكافحة الآفات باستخدام مقياس المحاولة والخطأ Trial and Error . كما حدثت عمليات التنظيم والتحكم في البيئة الخاصة بالآفات ، والتي تعمل على تعظيم استخدام طرق المكافحة البيولوجية أو البيئية ، وذلك اعتماداً على الحدس والتخمين من جانب ، وعدم وجود بدائل من جانب آخر . وفي أواخر القرن الثامن عشر تم تحديد ملامح علم البيئة Ecology على يد عالم الحشرات الأمريكي Stephen A. Forbes بجامعة إلينوى . ومنذ هذه الفترة استحدثت وطورت مكافحة الحشرات المبنية على الأسس البيئية . وكان من نتيجة ذلك أن ظهرت في هذا العصر بعض المحربات الرائدة في مجال مكافحة الآفات على أسس وقواعد بيئية متكامل مع طرق ووسائل المكافحة الأخرى ، مثل ظهور أصناف نباتية مقاومة لبعض الآفات الضارة والعمليات الزراعية والمكافحة الحيوية . ونتيجة لهذه الجهود ظهرت فلسفة التحكم المتكامل للآفات في منتصف السبعينيات . ومن أمثلة مكافحة الآفات وفقاً للمادى والأسس البيئية التي اتبعت قبل استخدام الكيمائيات ما

حدث مع حشرة سوس اللوز *Anthonomus grandis* التي تعبر من أخطر الحشرات في وسط أمريكا ، والتي انتقلت إلى مناطق القطن بالولايات المتحدة الأمريكية في نهاية القرن الثامن عشر ، حيث اعتمدت طريقة مكافحة هذه الحشرة على زراعة أصناف القطن المبكرة التضج ، ومن ثم تنافى زيادة تعداد هذه الحشرة بشكل ملحوظ في الفترة المتأخرة من نمو نباتات العائل . كما استخدمت بعض الطرق الزراعية ، مثل : القضاء على مخلفات المحاصيل ، وكذلك بعض الطرق الحيوية والبيئية . وعند ظهور زرنیخات الكالسيوم عام ١٩١٩ كمبيد كيميائي غير عضوي ضد هذه الآفة ، أوصى العلماء بعدم استخدامه إلا عند الضرورة القصوى ، وذلك في حالة فشل الطرق غير الكيميائية في منع هذه الآفة من إحداث أضرار اقتصادية .

وقد سار علماء أمراض النبات على نفس الدرب ، حيث تمكنوا من تنظيم تعداد الأمراض النباتية الهامة في نهاية القرن الثامن عشر وبداية القرن التاسع عشر . وعلى سبيل المثال .. أمكن اكتشاف العديد من الأصناف النباتية المقاومة لبعض الأمراض الهامة ، كما أمكن تربيتها ، خاصة بعد اكتشاف قانون « مندل » الرأى عام ١٩٠٠ . وبلى ذلك تحقيق سلسلة كبيرة من الاكتشافات العلمية في هذا المجال ، ومازالت مستمرة حتى هذا اليوم .

وفي نهاية القرن الثامن عشر وأوائل القرن التاسع عشر ظهرت بعض التطورات الإيجابية في مكافحة الآفات المرتبطة بالصحة العامة . ففي عام ١٨٩٣ اكتشف أن القراد يقوم بنقل مرض حمى التماس ( تسببه نوع من البرتوزوا ) وهو مرض يصيب الماشية . وقد أثار هذا الاكتشاف الانتباه إلى بعض ناقلات مسببات الأمراض في الإنسان والحيوان . وفي عام ١٨٩٠ اكتشف أن ذبابة تسي تسي تعمل كحامل مسبب مرض النوم ، كما تحمل براغيث الفئران مسببات مرض الطاعون . وينقل الذباب حمى التيفود . ويعمل البعوض كناقل لطفيل الملاريا . وتقل خطورة الكثير من الأمراض عند مكافحة الحشرات والقراد الحامل لمسببات الأمراض ، خاصة الوبالية . وقد ظهرت استراتيجية التحكم في تعداد البعوض في أوائل القرن التاسع عشر ، استناداً على التكامل البيئي لأماكن التوالد المائية ، بالإضافة إلى الاستخدام المعتاد للكبروسين لقتل الأطوار غير الكاملة من البعوض في الماء . وقد أتاح بناء قناة بنما عام ١٩١٤ فرصة القضاء على البعوض الناقل للحمى الصفراء بالولايات المتحدة الأمريكية .

#### ٤ - الاتجاه نحو المكافحة الكيميائية The Shift Toward Chemical Control

على الرغم من النجاح المبكر الذى تحقق مع نظم التحكم في الآفات الزراعية وتلك التى لها علاقة بالصحة العامة ، اتجهت نظم المكافحة إلى استخدام المبيدات الكيميائية التى تميزت بفعاليتها وبساطة تطبيقها ، بالمقارنة بالطرق والوسائل الأخرى غير الكيميائية بالإضافة إلى رخص ثمنها وزيادة غلة المحصول المعامل بها . وقد حلت هذه الطريقة محل الكثير من الطرق الأخرى ، خاصة الزراعية والحيوية ، واستخدام الأصناف النباتية المقاومة . وسرد فيما بعد — وبالتفصيل — أهم الاعتبارات

التي أسهمت — ومازالت تساهم — في استخدام هذه الكيماويات في مجال مكافحة الآفات الضارة ، ودورها في تحقيق الأمن الغذائي للإنسان والحيوان .

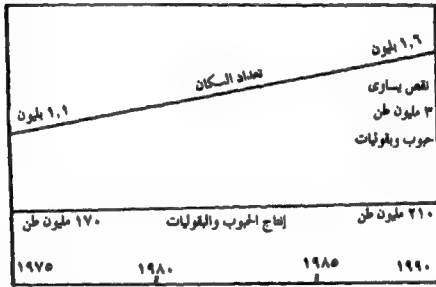
### ثانيا : أهمية استخدام المبيدات في مكافحة الآفات

يمثل السؤال المطروح أمام المهتمين بغذاء وكساء وصحة الإنسان وحيواناته المستأنسة على حد سواء في استخدام أو عدم استخدام المبيدات على اختلاف أنواعها . وتشير الإحصائيات إلى ظاهرة ازدياد استعمال هذه الكيماويات السامة بهدف زيادة إنتاجية المحاصيل المختلفة ، وحماية الإنسان من الآفات الضارة التي تهدد حياته ومستقبله . ولا يمكن أن نفصل الدور الهام والإيجابي الذي ساهمت به المبيدات في هذا الخصوص ، وعلى التقيض من ذلك حدثت تأثيرات جانبية ضارة — ومازالت تحدث — في البيئة بشمول أكبر من جراء التوسع في مكافحة الآفات باستخدام المبيدات ، مما دعى البعض للقول أن المبيدات زادت من حجم المشاكل التي كان من المفروض أن نحلها نهائياً لصالح الإنسان . ومن هذا المنطلق حدد المشتغلون في ميدان مكافحة الآفات فلسفة خاصة تعتمد على اعتبارات عديدة تتمثل في النواحي الاقتصادية ، والصحية ، والجمالية ، والسياسية ، والبيئية ، والنفسية ، والأخلاقية ، والأمنية لاستخدام المبيدات . ومن هذا المنطلق تجلر الإشارة إلى حقيقة لا جدال فيها ، وهي أن جميع المبيدات — وبدون استثناء — مواد سامة ، ولكنها تفلت في سميتها تفلوتاً كبيراً تبعاً لنوعها وتركيبها ، ومن ثم لا نتوقع أن تكون عدوية الضرر ، لذلك كانت فلسفة تحقيق توازن بين الفائدة والضرر عند تطبيق المبيدات ، ولو أن هذا من أصعب الأمور التي يمكن تحقيقها ، لأنها تتأثر بمدى فهم الإنسان وعبرته الشخصية في هذا المجال .

وما لا شك فيه أن المبيدات جزءاً مكملاً للإنتاج الزراعي ، حيث تساعد في زيادة إنتاج الغذاء العالمي ، وتحقيق عائد مجز للزراع . والفرق بين الدول النامية والمتقدمة فيما يتعلق بأهمية استعمال المبيدات أن الأخيرة تعتبرها استثماراً اقتصادياً ، بينما الأولى تعطي الأولوية لمنع أو تقليل الفقد في الغذاء نتيجة لمهاجمة الآفات . ولتأكيد هذا القول يكفي أن نذكر أن أكثر من ثلث الإنتاج العالمي من المبيدات يستخدم في أمريكا الشمالية وأوروبا الغربية واليابان وفي الدول المتقدمة تحسب العلاقة بين التكلفة والفائدة من استخدام المبيدات بالنسبة للزراع والمستهلكون على السواء . وهنا يجب أن نفرق بين نوعين من التكاليف ، وهما المباشرة التي تتحملها المزرعة ، والثانية غير المباشرة ، والتي تتعلق بالاستثمار في مجالات البحوث وتقليل الخلفات ، وما تقوم به الحكومات في مجال مكافحة الآفات .

ولتأكيد دور وأهمية استخدام المبيدات يكفي أن نذكر أنه في الولايات المتحدة الأمريكية وحدها كان الفاقد في الإنتاج الزراعي بسبب الإصابة بالآفات حوالي ٣٤٪ في الستينيات ، منها ١٣٪ للحشرات ، وفي السبعينيات كانت قيمة الفاقد حوالي ١١١ بليون دولار ، وفيما يتعلق بالصحة كان يصاب بالملاريا كمثال حوالي ٣٠٠ مليون إنسان ، ويموت نتيجة لهذا المرض الذي ينقله البعوض حوالي ٣ مليون . والآن ، وبعد استخدام المبيدات في مكافحة هذا الناقل الحشري انخفض

عدد المصاين إلى ١٢٠ مليوناً ، وبلغ عدد الوفيات مليوناً واحداً فقط ، بالرغم من تضاعف عدد السكان في العالم . ولقد أشار Pimentel عام ١٩٧٣ إلى أن كل دولار ينفق على المبيدات يوفر ٣ دولارات في أمريكا ، بينما في بريطانيا وصلت النسبة ٦:١ . ويقال الآن إن النسبة بين التكلفة والفائدة من جراء استخدام المبيدات في البلاد المتقدمة ٣:١ ، بينما في البلاد النامية ١:١٥٠ . وتعالى معظم الدول النامية من نقص الغذاء ، حيث يزداد تعداد السكان بسرعة أكبر من زيادة الإنتاج الزراعي . وهذا النقص لا يمكن تعويضه أو التغلب عليه في المستقبل القريب . ويوضح شكل ( ١ - ٢ ) هذه العلاقة في قارة آسيا ، ما عدا الصين واليابان . ويتضح منه وجود عجز مقداره ٣٠ مليون طن حيوب ومواد بقولية عام ١٩٩٠ نتيجة لزيادة السكان .



شكل ( ١ - ٢ ) : إنتاج الحبوب والبقوليات وكلما تعداد السكان في الدول الآسيوية ما عدا الصين واليابان . والفقد في الإنتاج الزراعي نتيجة للإصابة بالآفات لا جدال فيه . والإنسان في صراع مستمر مع الآفات ، بكافحها بشتى الطرق المتاحة ، بما فيها استخدام المبيدات ، ومع هذا يحدث الضرر ، ويزداد استهلاك المبيدات ، وهي معادلة صعبة لا يمكن التكهن بما سيكون عليه الوضع في المستقبل . ويعطى جدول ( ١ - ١ ) صورة واضحة عن الفقد في المحاصيل الزراعية والمحصولات نتيجة للإصابة بالحشرات منذ ما يقرب من ١٥ عاماً مضت في أمريكا الجنوبية ، وأوروبا ، وأفريقيا ، ودول المحيط .

ويجب أن يكون معلوماً أن الفقد في الإنتاج الزراعي لن يوقف نهائياً ، ولكن يمكن تقليل حدوته ما أمكن . وليست المبيدات هي السبيل الوحيد لذلك ، ولكنها أحد العوامل ، بالإضافة إلى انتخاب الأصناف المقاومة ، والزراعة في الميعاد الملائم ، وإجراء العمليات الزراعية المناسبة . ومع ذلك .. يظل تأثير الظروف الجوية غير العادية في إحداث الإصابات الوبائية من الآفات خارج نطاق تحكم

جدول ( ١ - ١ ) : الفقد في الإنتاج الزراعي نتيجة للإصابة بالحشرات .

المحصول	الإنتاج الفعلي (١٠٠٠ طن)	الفقد المحسوب (١٠٠٠ طن)	النسبة المئوية
القطن	٥٠٩٣	١٠٩٨	١٧٫٧٪
الأرز	١٦٩٩٩٣	١٠٧٣٢٤	٣٨٫٧
القمح — الشعير — الشوفان	٢٠١٢٠١	١١٢١٣	٥٫٦
الذرة الرفيعة	٣٩٨٠٩	٦٦٤٣	١٤٫٣
الذرة البلدية	٨٧٤٦١	٢٠١٣٥	١٨٫٦
المحاصيل	١٨٢٠٥٩	٢٠٨٦٥	١٠٫٢
البطاطس — البطاطا	١٦٤١٠٢	١٤٨٢٥	٨٫٣
بنجر السكر	١٠٨٥٥٤	٩٧٣٥	٨٫٣
قصب السكر	٤٥٦١١٢	١٩٩٣٣٠	٣٠٫٤
الدخان	٢٩٣٣	٤٤٣	١٣٫١
المواد الزيتية	٤٢٤٧٩	٩٣٤٥	١٦٫١
	١٤٥٩٧٦٦	٤٠٠٩٥٦	٢٢٫٢٪

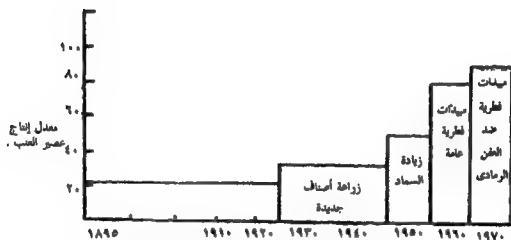
الإنسان . وما حدث في اليابان من نقص إنتاجية الأرز في الخمسينيات ثم تداركه بدرجة كبيرة ، وظل معدله ثابتاً حتى الآن نتيجة لاستخدام المبيدات الحشرية ، والفطرية ، والحشائش شكل ( ١ - ٣ ) .

ولتأكيد دور المبيدات في زيادة الإنتاج الزراعي ، بالمقارنة بالوسائل الأخرى ، نشر إلى ما حدث في ألمانيا الغربية منذ عام ١٨٩٥ حتى الآن ، كما في شكل ( ١ - ٤ ) .

ولا يقتصر تأثير المبيدات على زيادة الإنتاج ، ولكن يمتد إلى تحسين نوعية وصفات المواد المعاملة ، مثل التفاح في ألمانيا الغربية خلال ١٩٦٧ - ١٩٧٥ .. ويتضح ذلك في جدول ( ١ - ٢ )



شكل (١ - ٣) : الفقد في إنتاج الأرز نتيجة للإصابات بالحشرات والأمراض والحشائش .



شكل (١ - ٤) : العلاقة بين إنتاج الحبوب واستخدام المبيدات الفطرية بالمقارنة مع الأسمدة .

جدول (١ - ٢) : علاقة مكافحة الآفات مع صفات الطماطم في ألمانيا الغربية .

الصفة الأولى		الصفة الثانية		مكافحة الآفات بالمبيدات
الحصول	% التسويق	الحصول	% التسويق	
١٦٢	٨٥	٢٥٦	٨٠	بدون مكافحة
٩٥	٣٥	١٦٧	٢٥	بدون مكافحة

يلاحظ أنه بدون المبيدات الفطرية نقص الإنتاج بحوالى ٤٠% ، ومعدل التسويق بمقدار ٣٥% .



## ثالثاً : تطور تكنولوجيا استخدام المبيدات

### ١ - تطور اكتشاف المبيدات

من المعروف أن تطور الكيمياء الخاصة بوقاية النبات ترتبط ارتباطاً وثيقاً بالصناعات الكيميائية بوجه عام ، ولكنها تختلف عن غيرها من أوجه التكنولوجيا في الجامعات ومعاهد البحث العلمي . فالهدف في الشركات الصناعية ليس تنمية المعلومات العلمية كما في الجامعات ، وإنما إيجاد السبل لزيادة المكاسب والأرباح ، ومن ثم ليس من الضروري أن تكشف أو تنتج مبيدات جديدة ، ولكنها تفعل ذلك الآن بعد أن ثبت لها أن هذا هو أضمن السبل لتنمية رأس المال . وتستمر في هذا النجاح ، طالما كانت النتائج إيجابية . ويحقق الاستثمار عائداً مقبولاً كما في صناعات البلاستيك ، ومواد الصيدلانات ، والألياف الصناعية وغيرها ..

ويمكن القول إن صناعة مبيدات الآفات - وهي كيميائيات على درجة عالية من التخصص والنقاوة بدأت منذ الحرب العالمية الثانية ، وقبل ذلك كان الزراعة يعتمدون على الكيمياء غير العضوية مثل : مركبات الكبريت ، ووزنخات الرصاص ، وبعض المواد العضوية الطبيعية ، مثل : النيكوتين ، والبيرثرم ، ثم حدثت طفرة كبيرة في النصف الأخير من القرن التاسع عشر في مجال علوم الكيمياء العضوية ، ابتداء بالأصباغ ، ثم مواد الصيدلانات . ولقد بدأ التفكير في إمكانية استخدام الكيمياء العضوية في مكافحة الآفات وحماية النباتات قبل اندلاع الحرب العالمية الثانية . وفي ذلك الوقت لم يكن الزارع مستعداً لتحمل نفقات كبيرة لاستخدام هذه المواد ، مما جعل الاستمرار في الكشف عن هذه المواد نوعاً من الاستثمار غير المضمون النتائج . وتغيرت الصورة بعد الحرب العالمية الثانية تماماً بعد أن ارتفعت أسعار المواد الغذائية بدرجة كبيرة ، وارتفع مستوى المعيشة بسرعة مذهلة في الدول النامية ، وأصبحت الزراعة تدر عائداً مجزياً للزراع .

وباستشاف ال د.د.ت في سويسرا ، والمبيدات الحشرية والفوسفورية في ألمانيا ، ومبيدات الحشائش من مجموعة الفينوكسي أسيتيك أسيد في المملكة المتحدة القنع المزارعون بأهمية وضرورة استخدام هذه المواد في مكافحة الآفات . وثبتت إمكانية تقليل تكاليف استخدامها بدرجة كبيرة . ولقد شجع ذلك العديد من الشركات العالمية الكبيرة على استثمار أموالها في صناعة المبيدات ، وزاد بذلك معدل إنتاج المبيدات كما يتضح في جدول ( ١ - ٣ ) .

وهذه الزيادة المضطردة في إنتاج المبيدات ، والتي تضاعفت في الوقت الحالى عدة مرات ، كما هو مبدون في الجدول السابق ، جاءت نتيجة تطور الصناعات البتروكيميائية بعد الحرب ، حيث دخل أصحاب هذه المصانع مجال إنتاج وتصنيع المبيدات وغيرها من الكيمياء التي تستخدم في مكافحة الآفات جدول ( ١ - ٤ ) . وبعد الحرب حددت صناعة المبيدات فلسفة خاصة بتطويرها وتحسينها فيما يلي « المركب المناسب في المكان المناسب في الوقت المناسب ، وبالثلث المناسب » ولقد أخذت في الاعتبار لتحقيق ذلك التواحي التكنولوجية ، والاقتصادية ، والاجتماعية المناسبة .

جدول ( ١ - ٣ ) : التطور الكمي لصناعة المبيدات في الفترة من ١٩٤٥ وحتى ١٩٧٥ .

تطور صناعة المبيدات ( الكمية بالآلاف طن )					
١٩٧٥	١٩٧٠	١٩٦٥	١٩٥٥	١٩٤٥	
١٨٠٠	١٥٠٠	١٠٠٠	٤٠٠	١٠٠	كمية المبيدات

جدول ( ١ - ٤ ) : التطور التاريخي لاستعمال المبيدات في مكافحة الآفات .

السنة * المركب الكيميائي ومكان ظهوره	السنة المركب الكيميائي ومكان ظهوره
٩٠٠ الزرنيخيت في الصين	١٩٢٥ مركبات الداينيترو
١٦٩٠ الدخان في أوروبا	١٩٣٢ الثيوسيانات
١٧٨٧ الصابون في أوروبا	١٩٣٩ اكتشاف خواص ال د.د.ت بواسطة موللر
١٨٠٠ البيرثريثات في القوقاز	١٩٤١ تخليق ال ٤:٢ — د في أمريكا
١٨٤٥ المركبات الفسفورية غير العضوية في ألمانيا ١٩٤١ ال BHC في فرنسا	
١٨٤٨ مسحوق جذور الدريس في الهمالايا	١٩٤٢ ال BHC في المملكة المتحدة
١٨٥٤ ثالي كيريتور الكربون كمادة مدخنة في	١٩٤٤ الباراثيون في ألمانيا بواسطة شرادار .
فرنسا	١٩٤٠ الألدرين — الديلدرين — الاندرين في
١٨٦٧ أخضر باريس في أمريكا	١٩٥٠ أمريكا
١٨٦٨ المشتقات البترولية في أمريكا	١٩٤٥ الكلوردين في ألمانيا وأمريكا
١٨٧٤ تخليق ال د.د.ت بواسطة زينلر	١٩٤٧ تطور الكاربامات في سويسرا
١٨٧٧ غاز حامض الأيدروسيانيك كممسخن	١٩٥٠ ال EPN ( ديونت أمريكا )
١٨٨٠ مستحضر الجير والكيريت في أمريكا	١٩٥٢ الملاثيون
١٨٨٣ مزيج بوردو في فرنسا	١٩٥٣ الدرين — ديلدرين ( شل )
١٨٨٦ المواد الراتنجية لمكافحة القشريات	١٩٥٨ السيفين ( أمريكا )
١٨٩٢ زرينخات الرصاص في أمريكا	١٩٦٢ ظهور كتاب الريع الصامت لراشيل كارسون
١٩١٨ الكلوروبيكرين في فرنسا	١٩٦٧ ظهور أول مادة هرمونية في أمريكا
١٩٣٢ بروميد الميثايل في فرنسا	٧٥ — ١٩٨٠ البيرثريثات الخلقية

كما هو ثابت من البيانات الموجودة في هذا الجدول . وكما يشير التسلسل التاريخي في مجال مكافحة الآفات يتضح أن استخدام المبيدات الكيميائية بدأ بالولايات المتحدة الأمريكية عام ١٩٦٧ حينما استخدم مركب أخضر باريس الزرنيخي لمكافحة خنفساء الكلورادو ، ثم استخدم هذا المبيد مخلوطاً مع الكبروسين لمكافحة العديد من الآفات الحشرية . كما استعمل مخلوط بوردو ( مركب نحاسي ) في عام ١٨٨٢ كمبيد فطري . وقد أتاح هذا الاكتشاف الفرصة لظهور العديد من المبيدات الحشرية التي تحتوي على عنصر الكلور . كما ظهرت المبيدات الحشرية ذات الأصل النباتي . وأدت هذه الاكتشافات السريعة والمتلاحقة إلى فتح آفاق لاستخدام الكيمياء ضد الآفات الضارة على نطاق واسع . كما أن إدخال نطاق التطبيق بالطائرات عام ١٩٢٠ قد ساعد كثيراً على التوسع الهائل في استخدام المبيدات الكيميائية في المساحات الشاسعة المزروعة ، حيث أمكن تغطيتها بكفاءة ، وخلال زمن قياسي ، بالمقارنة بالوسائل الأرضية .

مع ظهور المبيدات العضوية المصنعة ، مثل الـ د.د.ت بعد الحرب العالمية الثانية ، زادت الفرصة نحو المزيد من التوسع وتكثيف استخدام طرق المكافحة الكيميائية التي انتشرت بعد ذلك على نطاق تجاري مذهل . وبدأت مرحلة انتشار مصانع المبيدات وآلات التطبيق ، وأصبحت هناك قناعة كاملة عن إمكانية ضرورة استخدام هذه المواد في المزارع ، والمتاجر ، والمخازن ، والأسواق . ومع النجاح الأولي الهائل في تحقيق مكافحة ناجحة ورخص التكاليف أصبحت المبيدات العضوية المخلقة تمثل الوسيلة الرئيسية في مكافحة الآفات الزراعية . ولعل ظهور المبيدات الكيميائية كوسيلة ناجحة وفعالة في مجال المكافحة الزراعية أدى إلى انتشارها لمجابهة آفات المصانع والحشرات المنزلية .

ولا يمكن إغفال الدور الهائل الذي أحدثته المبيدات العضوية المصنعة في الثورة الزراعية الخضراء التي عمّت أجزاء كثيرة من العالم ، حيث ساعدت في القضاء على كثير من الآفات الزراعية ، مما أدى إلى ظهور أصناف جديدة من المحاصيل ذات الإنتاجية العالية ( مثل القمح ، والأرز ، والذرة ) وغيرها من المحاصيل الغذائية . كما لعبت المبيدات الكيميائية دوراً كبيراً في القضاء على الحشرات الناقلة لمسببات بعض أمراض الإنسان والحيوان . وهنا تجدر الإشارة إلى دور مبيد الـ د.د.ت في القضاء على البعوض الناقل لطيفيل الملاريا .

## ٢ - زيادة الاعتماد على المبيدات الكيميائية Increased Reliance on Pesticides

أظهرت المبيدات الكيميائية — وبشكل خاص المركبات العضوية المصنعة — كثيراً من المزايا التي لا يمكن إغفالها ، حيث أنقذت حياة الإنسان ، وقللت معاناته في مجابهة الأمراض ، وزادت من دخله الاقتصادي . وأدى هذا النجاح إلى زيادة الاعتماد على المبيدات الكيميائية كوسيلة حاسمة في مكافحة الآفات الضارة . وقد انتشر استخدام هذه الكيمائيات في شتى أنحاء العالم ، حيث بلغت كمية المستهلك منها في الولايات المتحدة الأمريكية حوالي ٣٠ إلى ٥٠٪ من مجموع الاستهلاك العالمي . كما

ارتفع إنتاج الولايات المتحدة الأمريكية من المبيدات من حوالى نصف مليون رطل عام ١٩٥٠ إلى حوالى ١٤٠٠ مليون رطل عام ١٩٧٧ . وقد حدثت هذه الزيادة الهائلة فى الإنتاج نتيجة لاستخدام مبيدات الحشائش التى حلت محل الأيدى العاملة والطرق الميكانيكية الأخرى فى هذا المجال ، خاصة تلك التى تنتشر فى حقول المحاصيل الزراعية والغابات ، وعلى جانب الطرق والجسور والسكك الحديدية .

وتستهلك مكافحة الآفات فى الزراعة حوالى ٦٥٪ من كمية المبيدات العضوية المصنعة والمستخدمة فى جميع المجالات .

وعند دراسة تطور السوق العالمى لصناعة وتسويق المبيدات أظهرت تقارير المنظمات العالمية أن معدل المبيعات من هذه المواد قد بلغ حوالى ٧ بليون دولار عام ١٩٧٣ ، ثم ارتفعت إلى ١١ بليون دولار عام ١٩٧٩ .. توزيعها جغرافياً كالتالى :

٣٥٪ أوروبا	٩٪ أفريقيا
٢١٪ أمريكا الشمالية	٢١٪ آسيا
١٥٪ أمريكا الجنوبية	٢٪ أستراليا

وعند دراسة توزيع المبيعات على المحاصيل المختلفة يلاحظ أن ربع المبيعات تنجى نحو محصول القطن والذرة معاً على النحو التالى :

١٣٪ الذرة	٩٪ فول الصويا
١١٪ القطن	٦٪ الخضروات
١١٪ الحبوب	٤٪ الفواكه
١٠٪ الأرز	٣٦٪ الباقى

كما أن توزيع هذه المبيدات وفقاً لنوعية الآفات التى تستخدم فى مكافحتها على النحو التالى :

- ٤٣٪ مبيدات الحشائش .
- ٣٥٪ مبيدات حشرية .
- ١٩٪ مبيدات فطرية .

٣٪ ناقلات للأمراض ومبيدات لها علاقة بالصحة وآفات المنازل

ويختلف توزيع مجاميع المبيدات الكيميائية المختلفة من منطقة جغرافية لأخرى ، حيث يلاحظ أن حصة مبيدات الحشائش تتراوح ما بين ٦٥٪ فى أمريكا الشمالية إلى ١٦٪ فى أفريقيا ، وتتنحى كفاءة المبيدات فى مناطق ما وراء البحار إلى قدرتها على استخدام منتجات حماية المحصول ، وكذا على قدرتها على تحسين موقعها الغذائى ، بالمقارنة بالدول المتقدمة جدول ( ١ - ٥ ) .

النسبة المئوية لمجموع المبيدات المستخدمة في مكافحة			المنطقة
مبيدات الحشائش المبيدات الحشرية المبيدات الفطرية			
٢٧	٢١	٤٧	أوروبا الغربية
٦	٢٨	٦٥	الولايات المتحدة وكندا
١٧	٦٠	١٦	أفريقيا

## رابعاً : خطورة الاستثمار في صناعة المبيدات

### ١ - خطورة الاستثمار

والآن نحاول إلقاء الضوء على خطورة الاستثمار في مجال المبيدات ، فمن المؤكد أن الحصول على مركب جديد يستخدم في وقاية النباتات يستلزم وقتاً طويلاً ، وتكاليفاً باهظة تبدأ باكتشاف بعض الخواص الإيجابية لعنصر معين . وقد يحدث ذلك بالصدفة البحتة ، تليها دراسة عن جميع المركبات التي تحتوي على هذا العنصر حتى يمكن تحديد أنسبها وأكثرها فعالية ضد الآفة ، وأسهلها تحضيراً وتطويراً من الناحية التجارية ، وبعد ذلك يختار هذا المركب على مدى واسع من المحاصيل الزراعية في الأجواء المختلفة والبيئات المتباينة ، بالإضافة إلى الدراسات المتعلقة بالسمية والسلوك في البيئة والمخلفات والآثار الجانبية الضارة . والخطوة التالية تتمثل في إنشاء مصنع صغير لإنتاج كميات صغيرة في البداية يتم تطويره وزيادة طاقته عاماً بعد آخر ، تبعاً لنجاح المركب في الأسواق المختلفة .

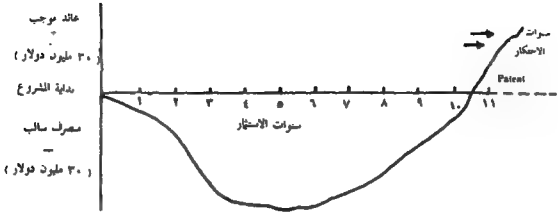
ويستغرق إنتاج المركب منذ تخليقه على نطاق المعمل حتى تصنيعه وتسويقه تجارياً فترة تتراوح من ١٠ - ١٥ عاماً بتكلفة إجمالية حوالى ٣٠ مليون دولار . ومن الأمور العسيرة في هذا الاستثمار أن الشركة المنتجة للمركب تلهث وراءه منذ مرحلة التسويق التجاري حتى تعوض ما أنفقت ، وتحقق ربحاً مجزئاً . وبكل أسف لا تكون أمام الشركة لتحقيق ذلك إلا فترة قصيرة تتراوح من ٥ - ٧ سنوات ، وهي فترة الاحتكار Patent Period ، بعدها يمكن لأى شركة صغيرة أو معمل أن تقوم بتجهيز المركب نفسه ، وتصنيعه وطرحه في الأسواق بأسعار منخفضة للغاية ، بالمقارنة بأسعار الشركة الأصلية . وقد يحدث ما ليس في الحسبان بمجرد طرح المركب في الأسواق ، مما يؤدي إلى إيقاف إنتاجه وعدم استخدامه ، كأن يثبت الباحثون والزراعي فشل المركب في مكافحة الآفة محل الاعتبار ، أو ظهور سلالات مقاومة لفعل المركب في زمن وجيز وبعد مرات قليلة من استخدامه ، أو تثبت الدراسات الخاصة بالسمية قدرة المركب على إحداث أضرار جسمية وخلوية في الإنسان أو

الحيوان ، كالسرطان ، أو التشوهات في العمود الفقري ، أو الطفرات ، أو تثبت الدراسات مدى الضرر الشديد الذى يحدثه المركب في البيئة النباتية والتربة والهواء بما يضر بصحة الإنسان ، أو قد تبقى كميات كبيرة من مخلفات المبيد في المواد الغذائية التى عولمت به مباشرة ، أو تلوث بطريقة غير مباشرة ، ولا يمكن إزالتها أو التخلص منها ، مما يؤدي إلى الأمر بإيقاف استخدام المبيد وما يستتبع ذلك من خسارة فادحة للشركة المنتجة . وهذا فيه الرد الكافى على الذين يتساءلون : « لماذا لا تنتج المبيدات محلياً في مصر والبلاد النامية الأخرى ؟ » . وهنا يمكن القول إن هذه الدول غنية بالكفاءات العلمية والتطبيقية الكفيلة بنجاح أى مركب جديد ، وبها من العامل ما يمكنها من تخليق العديد من المركبات الجديدة ، ولكن لخطورة هذا النوع من الاستئثار نجد العديد من مصانع تجهيز المبيدات في هذه الدول ، ولكن لا توجد مصانع لتصنيع المواد الخام من البداية حتى التسويق التجارى .

ومن الإنصاف القول إنه في بداية ازدهار صناعة المبيدات خلال أعوام ١٩٤٠ — ١٩٦٠ لم يكن الاستثمار في هذا المجال مغفوفاً بالمخاطر بنفس الدرجة الموجود عليها الآن ، فلم تكن تحتاج لوقت طويل في مرحلة التخليق المعمل حتى التسويق التجارى ، لأن الهدف في ذلك الوقت كان القضاء على الآفة ، بصرف النظر عن أية اعتبارات أخرى ، فاستخدمت المواد غير العضوية الشديدة ، السمية ، مثل : مركبات الزرنيخ ، والرصاص وغيرها ، وكذلك المواد العضوية الكلورينية التى أوقف استخدامها في الوقت الحالى بعدما ثبت ضررها الشديد بصحة الإنسان والبيئة التى يعيش فيها ، كما لم تكن هناك قواعد أو قيود منظمة لإستخدام المبيدات في ذلك الوقت ، خاصة ما يتعلق بالسمية الزمنة على المدى الطويل ، وتلك الخاصة بسلوك المخلفات .

## ٢ — فرص وتكلفة الحصول على مركب جديد

والآن تضاعفت فرص الحصول على مركب جديد بالرغم من التقدم الهائل في مجالات الكيمياء العضوية التخليقية وغيرها من العلوم المختلفة ، واعتادها على النماذج الدقيقة ، بدلاً من الصدف العشوائية . ووصلت نسبة أو احتمال الحصول على مركب جديد في مجال مكافحة الآفات إلى ٣٦٠,٠٠٠:١ مركب حسب تقديرات عام ١٩٦٩ . أما الآن ، فقد زادت هذه النسبة إلى ٥٠٠,٠٠٠:١ مركب . ومعنى ذلك أنه من بين نصف مليون مركب جديد ينزل إلى الأسواق مركب واحد فقط ، وهذا يلقي مسئولية كبيرة على القائمين بالتطبيق الحقل لهذه المركبات ، فيجب أن تستخدم المبيدات بأسلوب علمى مدروس حتى نحافظ عليها لأطول مدة ممكنة فعالة ضد الآفات المستهدفة . وعلى خسب تقديرات ١٩٦٩ كان المبيد الواحد يتكلف حوالى ٦٤٠,٠٠٠ ر.ه دولار ( خمسة ملايين ونصف دولار تقريباً ) . أما الآن ، فقد قفز هذا الرقم إلى أكثر من ثلاثين مليوناً من الدولارات على أقل تقدير . ويوضح شكل ( ١ — ٥ ) مدى خطورة الاستثمار في مجال المبيدات .



شكل ( ١ - ٥ ) : مدى خطورة الاستثمار في مجال المبدعات الكيميائية .

والجدول التالي ( ١ - ٦ ) يوضح مدى التكلفة الباهظة لأي مبيد جديد ومراحل واحتمالات الحصول عليه طبقاً لتقديرات عام ١٩٦٩ .

ومما يزيد الأمر تعقيداً هو ضرورة إجراء اختبارات توكسينولوجية وبيئية على المركب قبل السماح باستخدامه على نطاق تجارى . وهذه الاختبارات تستغرق وقتاً طويلاً ( عدة سنوات ) وتتطلب تكاليف باهظة تصل لحوالى ٥ مليون دولار في الوقت الحالى . وهذه يجب أن تسترجع من مبيعات المركب في المستقبل في حالة نجاحه . وهذه التكاليف لا تزيد ولا تنقص من حجم تسويق المركب ، فجميع المركبات سواء في هذا الخصوص . وتستمر الشركات في هذا النوع من الاستثمار الخطر ، طالما كان الأمل موجوداً في الحصول على مركب ناجح يغطي مصاريف المركبات الأخرى غير المناسبة للاستخدام في مجال مكافحة الآفات . وتوجه الجهود الكبيرة نحو المحاصيل ذات الأهمية الاقتصادية الكبيرة ، مثل القطن ، حيث هناك متسع لاستخدام أكثر من مركب من خلال برنامج مكافحة مدروس . وأكبر مثال على ذلك .. ما يحدث الآن في مصر من رش القطن بمركبات مختلفة تتبع مجموعة البيرثرينات المصنعة وغيرها من المركبات الفوسفورية والكاربامات ، ونفس الشيء يحدث مع الآفات ذات الأهمية الكبيرة ، حيث توجه جهود أكبر لمكافحتها .

واضح أن الشركة المستثمرة لا تحقق أى عائد موجب (+) إلا بعد عشر سنوات . ويستمر ذلك لفترة تتوقف على القوانين المنظمة لهذا النوع من الصناعات فى الدولة المنتجة للمبيد . ولدى العديد من الحالات لا يستمر المركب حتى هذه المرحلة ، فقد يفشل ويوقف إنتاجه بعد فترة قصيرة جداً كما سبق القول .

جدول ( ١ - ٦ ) : مدى تكلفة مبيد جديد ومراحل وإحتمالات الحصول عليه .

مراحل الحصول على المركب الواحد للمرحلة التالية	معدل تكلفة	فرصة الانتقال	النسبة المتجمعة	التكاليف الكلية (دولار أمريكى)
التخليق والاختبارات الأولية	٤٠٠	١٠٠:١	١٠٠:١	٤٠,٠٠٠
اختبارات السمية	١٠٠,٠٠٠	١٠:١	١٠٠٠:١	١,٠٠٠,٠٠٠
التقييم الحقلى	٤٠٠,٠٠٠	٤:١	٤٠٠٠:١	١,٦٠٠,٠٠٠
تطوير المركب	٢٠٠,٠٠٠	٢:١	٨٠٠٠:١	٤٠٠,٠٠٠
زيادة التطوير وإقامة المصنع الصغير	٢٠٠,٠٠٠	١,٥:١	١٢,٠٠٠:١	٣٠٠,٠٠٠
جلوى التسويق	٢٠٠,٠٠٠	١,٥:١	١٨,٠٠٠:١	٣٠٠,٠٠٠
مرحلة الإنتاج	١٠٠,٠٠٠	٢:١	٣٦,٠٠٠:١	٢,٠٠٠,٠٠٠
	٢,١٠٠,٤٠٠			٢,١٤٠,٠٠٠*
مبيعات أكثر من ٥ مليون دولار	١٠:١		٣٦٠,٠٠٠:١*	

\* زادت هذه الأرقام كثيراً فى الوقت الحالى .



وفيما يلي جدول ( ١ - ٧ ) مثال لضخامة تكاليف الدراسات التوكسيكولوجية والبيئية لمركب واحد على حسب أسعار سنة ١٩٧٩ في اليابان .

جدول ( ١ - ٧ ) : تكاليف الدراسات التوكسيكولوجية والبيئية لمركب واحد .

الاختبار	الوقت	التكلفة بالدولار
اختبار السمية الحادة عن طريق الفم	٤ أسابيع	٢٠٠٠
اختبار إحداث الطفرات ( البكتريا )	٣ أسابيع	١٠٠٠
السمية على الأحياء المائية	أسبوعان	١٥٠٠
السمية الحادة على الجلد والاستنشاق	٤ أسابيع	٥٠٠٠
التجسس على العين والجلد	٤ أسابيع	٢٠٠٠
حساسية الجلد	٧ أسابيع	٣٠٠٠
السمية تحت حادة ( ٣ أشهر )	٦ أشهر	٦٠٠٠٠
التأثير السمي العصبي المتأخر الحاد ، وتحت الحاد	٩ أشهر	٢٠٠٠٠
السمية على الطيور	٤ أسابيع	٥٠٠٠
التقدير الأولي للمخلفات	٦ أشهر	١٥٠٠٠
السمية المزمنة ( الأورام ) في الفئران	٣٠ شهراً	٣٠٠٠٠٠
إحداث الأورام في الفئران البيضاء	٣ شهراً	٢٠٠٠٠٠
السمية المزمنة على الكلاب	٣٠ شهراً	١٥٠٠٠٠
التأثير على التناسل لثلاثة أجيال متتالية	٢٦ شهراً	١٠٠٠٠٠
الدراسات الخاصة بالتشوهات الخلقية في الأرانب	٥ أشهر	١٠٠٠٠
الدراسات الخاصة بالسلوك في اليعتات المختطفة	١٢ شهراً	١٠٠٠٠٠
دراسات التمثيل والانبهار	٢٤ شهراً	٢٠٠٠٠٠
تقدير المخلفات	١٨ شهراً	٢٠٠٠٠٠
جولة تكاليف اختبار المركب الواحد		١٣٧٤٥٠٠

ولقد قفز هذا الرقم إلى أكثر من أربعة ملايين دولار للمركب الواحد . وما يقلل من فرص نزول مركبات جديدة في الأسواق تزايد المتطلبات النولية المسعولة عن التصريح بتسجيل المركب في مجال مكافحة الآفات ، خاصة فيما يتعلق بالسمية ، والمخلفات ، والسلوك في البيئة ، وتزداد القيود والشروط عاماً بعد عام ، كما يتضح في جدول ( ١ - ٨ ) .

جدول ( ١ - ٨ ) : متطلبات المنظمات الدولية المستولة عن الصرع بتسجيل المبيدات .

دراسات المطلوبة	١٩٥٠	١٩٦٠	١٩٧٠
دراسات السمية	السمية الحادة تغذية الفئران ٣٠ - ٩٠ يوماً	السمية الحادة ٩٠ يوماً تغذية الفئران - ٩٠ يوماً تغذية الكلاب ستان تغذية فئران سنة واحدة تغذية كلاب	السمية الحادة ٩٠ يوماً تغذية فئران ٩٠ يوماً تغذية الكلاب ستان تغذية فئران ستان تغذية كلاب التناسل في الفئران لثلاثة أجيال التشوهات في القوارض السمية على السمك السمية على القشريات-السمية على الطيور .
دراسات التمثيل	غير مطلوب	الفئران	الفئران - الكلاب - البهائم
دراسات المخلفات	جزء واحد في المليون في المواد الغذائية	١ جزء في المليون في المواد الغذائية ١ جزء في المليون في اللحم - ١ جزء في المليون في اللبن	- ٠,٠١ جزء في المليون في المواد الغذائية واللحم ٠,٠٠٥ جزء في المليون في اللبن
الدراسات البيئية	غير مطلوبة	غير مطلوبة	التيات في البيئة - التحرك من بيئة لأخرى التجمع في البيئة - التأثيرات الكليّة على الأنواع والكائنات غير المستهدفة

والآن أضيفت للمتطلبات والقيود الموضحة عام ١٩٧٠ قيود أشد منها هي ضرورة إجراء العديد من الاختبارات بطرق وأساليب علمية متفق عليها تشمل العديد من التأثيرات الجانبية للمركب في النظام البيئي الشامل من نبات وحيوان وتربة وماء وهواء ، علاوة على السمية للإنسان بجميع صورها : الحادة ، وتحت الحادة ، والمزمنة ، والتشوهات ، وإحداث الطفرات ، والسرطانات

وغيرها من الدراسات على المدى القصير والطويل ، بما يعطى صورة كاملة عن سلوك المركب في البيئة ، وعن السبل الكفيلة بتقليل الآثار الضارة ، وكيفية تخليص البيئة من مخلفاته . ونتيجة لهذه القيود والمتطلبات نجد المنظمات العالمية المسؤولة عن هذه الموضوعات توقف استخدام بعض المركبات التي استعملت لسنوات عديدة بنجاح في مجال مكافحة الآفات بعد ما أثبتت الدراسات حديثاً خطورتها على صحة الإنسان وبيئته ، كما هو الحال في المركبات غير العضوية المحتوية على الرصاص والقصدير ، وكذلك المبيدات العضوية الكلورينية ، كال د.د. ت ، واللدن ، والأندرين ، وبعض المبيدات الفوسفورية ، مثل : الجاليكرون ، والفوسفيل .. وغيرها من المبيدات والمقارير الكيميائية .

وعلاصة القول إن المبيدات الموجودة حالياً في الأسواق يجب أن تستخدم بطريقة وأسلوب علمي سليم لارتفاع تكلفة إنتاجها وفائدتها العظيمة في مجال مكافحة الآفات ، وتحقيق الأمن الغذائي لبني الإنسان ، علاوة على أن فرصة الحصول على مركبات جديدة تتضائل لحد خطير كما اتضح من المناقشة السابقة — لذلك يجب أن نختار المبيد المناسب ليستعمل ضد الآفة المتخصص لمكافحة في التوقيت المناسب وبالطريقة المثل ، ولا يجب أن يكون سوء التطبيق عاملاً خطيراً يؤدي إلى اختفاء العديد من المبيدات تحت زعم عدم فعاليتها . وهذه من أكثر المشاكل في البلاد النامية . ويجب أن يكون معلوماً أن العالم برغم القيود والتحذيرات وخطورة المبيدات تتزايد احتياجاته منها عاماً بعد آخر حتى يوجد البديل ..

كما يتضح في جدول ( ١ - ٩ ) .

جدول ( ١ - ٩ ) : تزايد الاحتياجات العالمية من المبيدات .

الاحتياجات بالمليون دولار أمريكي				أنواع المبيدات
١٩٩٠	١٩٨٥	١٩٨٠	١٩٧٥	
٧٧٠٠	٥١٤٠	٣٤٥٠	٢٣٠٠	مبيدات حشائش
١٨٨٠	١٦٠٠	١٣٤٥	١٠٣٥	مبيدات فطرية
٣٧٠٠	٣٠٧٠	٢٣٩٠	١٩١٠	مبيدات حشرية
١٣٢٨٠	٩٨١٠	٧١٨٥	٥٢٤٥	الاحتياجات الكلية
دولار أمريكي				

.. وأكثر مبيدات الحشائش احتياجاً هي مجموعة الترايزين ، وفي المبيدات الفطرية مركبات الداي ثيوكلرامات ، وفي المبيدات الحشرية المجموعة الفسفورية العضوية .

## خامساً : الاعتبارات الواجب مراعاتها لاتخاذ قرار استخدام المبيدات في مكافحة الآفات

في الوقت الراهن زاد الاعتقاد ، بل الإيمان ، بضرورة استخدام المبيدات الكيميائية لزيادة إنتاج الغذاء ، وحماية صحة الإنسان والحيوان ، والحفاظ على الغابات ، وتحسين ظروف الحياة بشكل عام . وللحقيقة .. فإن المبيدات لها جوانبها الإيجابية التي تحقق الأهداف السابقة كلها أو بعضاً منها .. ومع ذلك .. تحدثت هذه الكيميائيات بعض الآثار الجانبية غير المرغوبة ، مثل : التأثير الضار على البيئة وصحة الإنسان والحيوان ، بالإضافة إلى التأثيرات التي تظهر على المدى الطويل ، والتي قد يصعب حلها .

ومن المعروف أن المبيدات المستخدمة عبارة عن مواد كيميائية سامة . ورغم تباين سمية المركبات ، إلا أنه لا يوجد مبيد كيميائي واحد يمكن اعتباره غير ضار . ومن الصعوبة إيجاد توازن بين المنافع Benefits ، والمخاطر Risks من جانب آخر ، فلكل من هذه الجوانب اعتباراتها ؛ ولذا يصعب اتخاذ القرار وسط هذه الظروف البالغة التعقيد . ويبقى الحل دائماً في اتخاذ القرار الحاسم المدروس مع محاولة تحقيق التوازن بين المنافع والمخاطر ..

ولمّا على أهم الاعتبارات المحددة لاتخاذ القرار

### Economic Considerations

#### ١ - الاعتبارات الاقتصادية

يُدعم أهمية وضرورة استخدام المبيدات في مكافحة الآفات لارتفاع نوعية وكمية الغذاء الناتج من المحاصيل المختلفة بعد استخدام هذه الكيميائيات ، حيث لوحظ تضاعف إنتاج البطاطس بعد التوسع في استخدام المبيدات ، ولو أن استنباط الأصناف الجديدة يلعب دوراً في هذه الزيادة ، إلا أن الفضل الأكبر نسب إلى مكافحة نطاطات البطاطس ، وخنافس الكلورادو ، وأمراض البطاطس في ذلك الوقت . وفي الولايات المتحدة الأمريكية أدت مكافحة دودة جذور الذرة وظهور مبيدات الحشائش الفعالة إلى إحداث ثورة في إنتاج الذرة كمّاً ونوعاً . كما أدت مكافحة آفات القطن والدخان والموايح والفواكه المتساقطة الأوراق إلى زيادة الإنتاج ، وخفض تكلفة الوحدة الإنتاجية . وعموماً .. فقد أوضحت تقديرات الولايات المتحدة الأمريكية في مجال الزراعة أن عائد المنصرف بما قيمته دولار واحد — من المبيدات يبلغ حوالي ١ - ١٠ دولار ، ويختلف هذا العائد باختلاف الظروف . وقد أشار Pimentel عام ( ١٩٧٣ ) أن كل دولار يصرف في المبيدات يعطي عائداً يصل إلى حوالي ٣ دولارات ، بينما أوضح Heady عام ( ١٩٦٨ ) أن هذا العائد يصل إلى ٤ دولارات مع استخدام نظم الحاسب الآلي .

وقد قامت منظمة الصحة العالمية (WHO) بإجراء بعض الدراسات عن العائد الاقتصادي

لمبيدات ، وذلك أثناء جهودها لاستئصال الملاريا ؛ ووصلت إلى تحديد عدد الأيام التي يعاني منها البشر من هذا المرض ، وأطلقت عليها أيام المرض ، ثم أدخلتها في معادلة لحساب أيام العمل خلال برامج استئصال المرض .

وهناك بعض الحقائق التي تقلل من التأثير الاقتصادي الإيجابي ، فقد لوحظ مثلاً ظهور العناكب الحمراء — كمشكلة خطيرة — عقب استخدام الـ د.د.ت لمكافحة فرائشة التفاح . كما أن أمراض الأوراق لم تظهر كمشكلة لمزارعي التفاح إلا بعد استخدام المبيدات الحديثة . وقد ارتفعت نسبة تكلفة المبيدات الكيميائية في الإنتاج الزراعي في الولايات المتحدة الأمريكية من ١٪ عام ١٩٥٥ إلى ٤.٦٪ في عام ١٩٦٨ .

## Health Considerations

### ٢ - الاعتبارات الصحية

علاقة المبيدات بصحة الإنسان لها جانبان إحداهما إيجابي ، والآخر سلبي . وتعتبر جميع المبيدات — وبدون استثناء — مركبات سامة للإنسان والحيوان ، وإن تفاوتت درجات السمية بشكل نسبي . وقد تمت دراسة مستوى سمية هذه الكيميائية على عدد محدود من حيوانات التجارب . وتبنى معظم التوقعات على التجارب التي تجرى على الفئران وبعض أنواع الحيوانات الأخرى في المعمل . وتستخدم هذه الدراسات كدليل على مدى خطورة سميتهما للإنسان والحيوان . ورغم وجود كثير من أوجه التشابه بين حيوانات التجارب والإنسان ، إلا أنه توجد بعض الاختلافات الهامة بينهما ، خاصة في عمليات التمثيل . وإذا كانت التأثيرات المباشرة هي الهدف ، فإن الأمر يبدو في غاية البساطة ، ولكن ليس هذا هو المقصود . وتتناول الطرق الحديثة للاختبارات تعرض الإنسان للكيميائيات الشائعة والحديثة عن طريق الغذاء والهواء المستنشق والماء ، ودراسة تأثير التعرض لهذه الكيميائية على المدى الطويل . وقد أظهرت الدراسات الحديثة في هذا المجال التأثير المزمن لمخلفات الزئبق على المستهلك ، وانتقال التأثير إلى أبنائه من بعده ، وكذا ثبت تأثير مركب (DES) Diethylstilbestrol على حدوث سرطان المهبل لإناث الجيل التالي بعد تعريض جيل الآباء لهذا المركب ، وأيضاً ظهور بعض تأثيرات التشوه الخلقي لمركب Thalidamide .

ونحن هنا نشير إلى أهمية التحفظ والحذر في هذه الاختبارات التي تؤثر على حياة الإنسان .

ومازالت الإحصائيات والبيانات المرتبطة بتأثير المبيدات على الصحة العامة غير مخفية ، بالمقارنة بالتعداد الكلي ، كما أن الأمراض الناشئة عن المبيدات ليست هي المشكلة الرئيسية ، ولكن تكمن الخطورة في الأمراض التي تصيب العاملين في مصانع تجهيز مستحضرات المبيدات ، وكذلك القائمين بالتطبيق الميداني ، والعاملين في الحقول المعاملة والملوثة . كما قد تقع أهمية المبيدات بالنسبة

للصحة العامة في حالات الانتحار وحوادث التسمم العرضي ، خاصة بالنسبة للأطفال ، وجميعها حالات أعمال لتسجيل تحت قسم الإضرار بالصحة .

ولعل أكثر الأمور خطورة هي ثبات متبقيات بعض المبيدات في الأنسجة الدهنية لجسم الإنسان ، مثل : الـ د . د . ت ، والديلترين ، والمبتاكلور أيوكسيد ، وإمكانية إفراز هذه المركبات ونواتج تمثيلها في لبن الأم بمستوى عال عن الحد الآمن المسموح بتواجده ، وذلك رغم أن مستويات التعرض لهذه المبيدات قد تكون غير ضارة .

وحتى الآن لا يوجد وضوح كامل عن مدى تأثير المبيدات المستخدمة في إحداث السرطان ، أو التشوهات الخلقية عند مستويات التعرض في الغذاء أو البيئة ، أو مدى تأثيرها غير المرغوب على الحساسية Allergic . وقد تحدث مثل هذه التأثيرات على نسبة بسيطة من التعداد البشرى ، ومع ذلك فهي تقبل العديد من التفسيرات . فقد أصيب البعض بالربو في وجود مركب المايكلورفوس الشديد السمية والتطاير ، كما أصيب البعض الآخر بالصداع نتيجة للتعرض لمبيد الـ د . د . ت . وقد تسبب بعض المبيدات الفطرية والحشائشية مشاكل لجلد الإنسان .

وتظهر الآثار السلبية على صحة الإنسان نتيجة استخدام المبيدات بأسلوب غير واعي في الدول النامية ، وعلى الجانب الآخر .. لا يمكن إغفال مدى تأثير اكتشاف المضادات الحيوية على الصحة ، ودور المبيدات الحشائشية ( الترابى أزين ) في زيادة إنتاج الذرة ، ودور الـ د . د . ت في خفض تعداد الحشرات الناقلة للأمراض للإنسان ، حيث أصبحت الملاريا من الأمراض القليلة الانتشار ، كما انعدم وجود مرض الحمى الصفراء في دول العالم المتقدم . وهناك ملايين البشر في الدول النامية بقرارات آسيا وأفريقيا وأمريكا اللاتينية تتمتع بصحة جيدة ، وتدين بالفضل لمركب الـ د . د . ت . ونستخدم المبيدات على نطاق واسع في أمريكا الشمالية للقضاء على البعوض ، الأمر الذى أدى إلى انخفاض كبير في مستوى حدوث المرض داخل المناطق المعاملة . ومن هنا تصعب المقاضلة كميًا بين المنافع والمخاطر من جراء استخدام المبيدات .

### Aesthetic Considerations

### ٣ - الاعتبارات الجمالية

رغم صعوبة اتخاذ قرار استخدام المبيدات لأسباب صحية أو اقتصادية ، فإن المنافع والمخاطر تكون قاصرة إذا كان الغرض المحدد للاستخدام هو الاعتبار الجمالى فقط . فقد يهيم البعض بوجود منطقة حشائش خضراء ، أو منطقة عشبية للجولف ، بينما يرى البعض الآخر أنه يمكن الحصول على المياه من باطن الأرض في هذه المناطق ، أى أن التناقض في نوع المبيد المستخدم لتحقيق الهدف المطلوب يعتمد أساساً على الرؤية الفردية .

وقد تعطى الاعتبارات الجمالية إلى حد ما معايير اقتصادية . وعلى سبيل المثال .. فإن تكلفة

إحلال أشجار الدردار Elm Trees التي يصل عمرها إلى ٥٠ عاماً قد تزيد عن تكلفة إزالتها . ولعل الحفاط على الأشجار للنواحي الجمالية ، أو بغرض التظليل قد يكون أكثر اقتصادية من استخدام المبيدات الشاهظة التكاليف لحرق هذه الأشجار . متعاً للمرض الذي يصيب هذه الأشجار ، أو لإبادة خنافس الخلف التي تنقل هذا المرض . كما أنها أفضل من ترك هذه الأشجار تموت ، ثم تتم إزالتها . وتتناقص أوراق أشجار الظل عدة سوات متتالية نتيجة لتعرضها للإصابة بفراشة الغجر Gypsy moth التي تؤدي إلى موت هذه الأشجار في النهاية . ومن المفيد في هذه الحالة استخدام مبيدات قليلة التكاليف نسبياً لمكافحة هذه الحشرة ، وهي عملية أكثر اقتصادية من ترك هذه الأشجار تموت في النهاية .

#### ٤ - الاعتبارات السياسية

#### Political Considerations

رغم أن المبيدات تعتبر من أهم عناصر النظام الإنتاجي في الدول المتقدمة ، إلا أنها ذات تفاعلات إيجابية وسلبية على البشر ، ولذا يقال إنها ذات أهداف وأبعاد سياسية . وقد أشار سيروستون تشرشل إلى الدور الذي لعبه الـ د.د.د.ت في وقف الموجة الوبائية لحمى التيفود التي تعرضت لها قواته عام ١٩٤٤ ، حيث إنها المسحوق الإعجازي Miraculous DDT Powder . وبعد عشرين عاماً أشارت Carson إلى الـ د.د.د.ت بأنه إكسير الموت Elixir of Death .

وينقسم الرأي السياسي لاستخدام المبيدات إلى معسكرين ، حيث تعتمد درجة نشاط كل معسكر على الوشائل المتاحة لديه لإقناع الرأي العام . وعموماً .. فإن رجال الزراعة والغابات ومستوى مصانع المبيدات يؤيدون استمرار استخدام المبيدات ، وأحياناً يطالبون بزيادة معدل الاستخدام ، ويعتمدون في ذلك على العائد الذي تحققه هذه الصناعة المتطورة ، وفي قدرة هذه المواد على حفظ الغابات ، وعلى زيادة الإنتاج الغذائي . وعلى الجانب الآخر يقف المعسكر الآخر الذي ينادي بوقف استخدام المبيدات ، والذي يتمثل في منظمات البيئة وجميع الهيئات المعنية بالقضاء على التلوث أينما كان . وتنادي هذه الجماعة بإمكانية الحصول على الغذاء الكافي دون المبيدات ، حتى لو كانت كمية الغذاء أقل منها في حالة استخدام هذه السموم ، إلا أنها تظل عند مستوى الكفاية ، حيث تشير الإحصائيات إلى أن المبيدات ، خاصة الثابتة مثل : الـ د.د.د.ت وغيره من المركبات الأخرى ، وكذا الكيماويات التي لا تتحلل بيولوجياً ، قد أحدثت ضرراً بالغاً في حياتنا الطبيعية ، وأن استمرار استخدامها هو عملية إفساد للبيئة . ولعل المعارضين لاستخدام المبيدات يبرزون دائماً بعض الحقائق عن مخاطرها تجاه الصحة العامة ، كما أن إمكانية ظهور التأثيرات السرطانية والتشوهات الخلقية أمر وارد ، ولا يمكن تجاهله ، ولذا فإن آراءهم قد تجد صدى لدى العاملين في ميدان الطب والصحة العامة ، وبين المثقفين والسياسيين ، ومع ذلك .. فقد تواجه هذه الآراء بمعارضة أمام بعض الحقائق ، منها ندرة حدوث هذه الأخطار في الولايات المتحدة الأمريكية . وعموماً .. فإن الحاجة للتوسع في استخدام المبيدات للوقاية من الأمراض لم تعد أمراً وارداً ، ولو أن منظمة الصحة

العالمية مازالت تؤيد التوسع في برامج استخدام المبيدات في معركتها الضارية ضد ناقلات مسببات الأمراض التي تسود العالم .

وعموماً .. فإن السياسة تتدخل في مجال استخدام المبيدات ، سواء على المستوى المحلي أم الإقليمي أم العالمي . فمثلاً استخدمت مسقطات الأوراق في فيتنام لقتل الحشرة ، وإجبار المقاتلين على التسليم ، بدلاً من استخدامها لمكافحة الحشائش على الطرق السريعة ، كما انخفضت مشكلة الأمراض التي ينقلها البعوض نتيجة لمجابهته في أماكن التوالد . وفي دول أخرى مازالت الوسائل البيولوجية فعالة لمكافحة معظم الآفات الضارة . ومن هنا فإن المعضلة السياسية تمثل الاعتبار الأول في اتخاذ القرار .

وقد تستخدم المبيدات كسيلة استراتيجية للضغط على الحكومات من قبل الدول التي تحتكر صناعتها ، وتتساوى في ذلك مع استراتيجيات إمداد الدول بالسلاح والمال .

## Environmental considerations

### ٥ - الاعتبارات البيئية

عرف قاموس Webster البيئة بأنها عبارة عن معقد للعوامل المناخية والأرضية والحوية التي تتفاعل مع الكائن الحي أو المجتمع البيئي ، وتحدد شكله وحياته وبقائه . وحقيقة فإن المبيدات قد تمكنت من غزو كل جزء على سطح الكرة الأرضية . ويكفي للتدليل على ذلك أن نذكر أنه تم استهلاك أكثر من ٢ بليون رطل من المبيدات عام ١٩٧٥ ، وبعضها كان ذا سمية ملحوظة على مدى واسع من الكائنات الحية ، وبالتالي لا يمكن لأى فرد تجاهل التأثيرات التي يمكن أن تحدث في البيئة .

وعلى الرغم من استخدام المبيدات منذ عشرات السنين ، إلا أن تأثيراتها البيئية لم تكن محل دراسة أو اهتمام إلا في السنوات الأخيرة لسببين رئيسيين ، الأول : أن عدد المبيدات المستخدمة كان محدوداً ، والثاني : قلة كمية المبيدات المستخدمة ، علماً بأنها كانت على درجة عالية من الخطورة ( الزرنيخات - الفلوريدات - مركبات الزئبق ) ، بالمقارنة بالمبيدات المستعملة حالياً .

وقد اختلف موقف المبيدات منذ ظهورها حتى الآن من حيث زيادة عددها ، واتساع نطاق استخدامها . فقد تطورت مبيدات الحشائش التي يمكن استخدامها لمكافحة أمراض المجموع الحضرى والنار والمكافحة الطحالب ، والنباتات ، والحشرات . وبعضها يتميز بتخصص التأثير ، والبعض الآخر يتصف بقدرته على قتل مدى واسع من أنواع النباتات والحيوانات ( عدم التخصص ) ، بالإضافة إلى ظهور مبيدات القواقع Piscicides ، والطيور Avicides ، والقوارض Rodenticides . ومن هنا فإن يبتنا قد تعرضت لعدائف هائلة من هذا الكم الرهيب من المبيدات السامة .

ويمكن القول إن معظم التكوينات البيئية تتركز حول نظام بيئي مائى ، وإلى حدما نظام بيئي غابى ، وبالتأكيد تأتى معظم الوثائق التي تظهر تأثير المبيدات على الكائنات الحية غير المستهدفة من



هذه المجتمعات . وقد يكون هذا خطأ جسيماً ، حيث يتحيز معظم علماء البيئة المهتمين بدراسة هذه التأثيرات في اختيار المجتمعات الحية مجال الدراسة . وعلى العكس من ذلك .. يهتم معظم المشتغلين بنظم المحاصيل بتقدير التأثير على الأنواع المستهدفة . ويؤخذ في الاعتبار أحياناً التأثيرات الجانبية على الكائنات الحية غير المستهدفة ، وخاصة في السنوات الأخيرة .

ولقد تركزت معظم المشاكل البيئية المرتبطة بالمبيدات حول الـ د . د . ت وغیره من المبيدات الكلورونية العضوية التي تنصف بالثبات . وتؤدي هذه الكيميكاليات أحياناً إلى قتل الأسماك عند استخدامها في المناطق المائية ، كما أن تركيزاتها في بعض الطيور الجارحة ( المقترسة ) قد تزيد بدرجة تكفي للتأثير على معدل تكاثرها ومدى اكتمال نمو صغارها . وإلى الآن لا توجد نتائج وبيانات دقيقة في هذا الصدد ، ولسوء الحظ فإن معظم النتائج تتناقض فيما بينها .

وحتى عام ١٩٧٠ ، فإن كثيراً من طرق التحليل الكيميائي لتقدير مستوى الـ د . د . ت ونتائج تحمله لم يكن بالدقة الكافية ، وبالتالي فشلت مثل هذه الطرق في تقدير مدى تلوث البيئة بهذه المركبات . وقد توقف حديثاً استخدام الـ د . د . ت والمركبات القريبة له في كثير من دول العالم . ولم يحدد التأثير البيئي الخطير على المدى الطويل لكثير من المبيدات ماعدا مركبات الزئبق التي يرجع معظم التلوث البيئي بها إلى استخدامها في مكافحة الآفات .

وتتحصّر المشكلة في هذه الدراسة إلى تعريف وتحديد البيئة النموذجية ، وفي تقدير مايمكن إبرازه بشكل معنوي أولاً ، ثم تقدير تأثيره ثانياً . فمثلاً .. من المعروف أن استخدام مبيد مثل الفنتروثيون على مساحة ٥ ملايين فدان من الغابات سوف يؤدي إلى إبادة عديد من الحشرات وبعض الطيور ، ومن المحتمل أن يقضى على الأسماك . وسوف يستعيد النوع المستهدف من الآفات — وهو دودة الصنوبر — مستواه العددي بعد عدة أشهر . وقد لوحظ موت حوالي ١٩٧٥ مليون طائر عند معاملة ١٥ مليون فدان من الغابات في مقاطعتي نيويورك وكويك بكندا ، وذلك عند مكافحة دودة الصنوبر . وقد أوضحت النتائج في السنوات السابقة تباهن مستوى تأثير الأنواع المختلفة . وتظهر نتائج الحصر قبل وبعد المعاملة اختلافات واضحة في بعض الحالات ، ولكن عند أخذ المجموع في الاعتبار تصل هذه الاختلافات إلى أقل من طائر واحد/ فدان . ولنا أن نتعجب كيف أن حماية الغابات باستخدام المبيدات قد تكون — من الوجهة البيئية — أمراً غير مرغوب فيه . نتيجة لاختلال تعداد سكانها من الطيور والحيوانات .

وقد لفت Lord عام (١٩٤٩) الأنظار إلى الدور الذي تلعبه الحشرات النافعة في البيئة الزراعية ، وليس هناك شك في أن المبيدات الحديثة تحدث خللاً رهيباً في التوازن الطبيعي بين الآفات وأعدائها الحوية ، ولا يتفق الخبراء تماماً مع هذا الرأي . والبعض يؤيد استيراد وأقلمة الطفيليات والمفترسات لتقليل مشاكل الآفات ، وهو الرأي المرجح ، بينما يناصر ويؤيد علماء البيئة أهمية تنوع واختلاف الأنواع كشرط أساسي لثبات المجتمعات . ولذا فقد وضعوا بعض الخطوط الإرشادية لتعداد

الأنواع ، وذلك لتحديد تركيب المجتمع الثابت . ويظهر هذا التركيب في كندا والولايات المتحدة الأمريكية ، ويرجع ذلك إلى استخدام نسبة ضئيلة من مساحة الأرض للإنتاج الزراعى .

وحتى الآن لم تحدد بوضوح الاعتبارات البيئية المتعلقة بتسجيل وتداول المبيدات . ولعل الاستخدام غير الرشيد للمبيد قد أحدث بعض المظاهر البيئية المؤقتة غير المرغوبة . ويجب أن نتذكر دائماً أن الطبيعة ليست ساكنة أو مستقرة ، وأن الحفاظ على التوازن الطبيعى هو الصراع الدائم والأزلى الذى لاينتهى بين المجتمعات الحية . وهناك حقيقة مؤكدة تتمثل فى إن المبيدات قد أضافت عنصر آخر فى هذا الصراع ؛ مما أدى إلى قلب التوازن مؤقتاً . ويمكن القول إن أى تغير يلو سلباً ، وذلك إذا سلمنا بأن التطور قد وصل إلى مرحلته الثالثة . والبيئة التى أضرت فى السنوات السابقة لايمكن إرجاعها لحالة التوازن الأولى فى زمن قصير ، ولكنها تحتاج لمجهودات مضنية خلال مدد طويلة تمثل أضعاف الفترة التى حدث خلالها التلوث .

### Psychological Considerations

### ٦ - الاعتبارات النفسية

قد تكون لاستعمال المبيدات آثار نفسية إيجابية أو سلبية . فهناك بعض التحذيرات التى تشير إلى خطورة هذه المركبات على الطبيعة والإنسان ، وبالتالي يلزم تجنبها . ولتأكيد هذا الشعور فقد عمد البعض إلى التصح بشرء الغذاء الذى أطلق عليه الغذاء الطبيعى . وغالباً ما تعرض المنتجات الغذائية التى تحوى بقايا المبيدات ويفاضل بينها وبين المنتجات الجذابة الحالية منها فى المحال الكبرى . ويفضل الناس هذه المنتجات عن مثيلتها التى تحوى أثراً للمبيدات بالرغم من غلو ثمنها .

وهناك رد فعل آخر مختلف .. فوجود الديدان الخضراء بالسلطة أو الخنافس فى علب الطماطم المحفوظة أو يرقات ذات الجناحين فى معليات التفاح يؤدى إلى عدم شراء وتناول هذه الأغذية ، بينما تؤدى المبيدات إلى التخلص من هذه الطواهر ، مع إعطاء شعور بالرضا بالرغم من احتمالات حدوث الضرر . وهى تشبه فى ذلك المعالجة الطبية الشكلية والنفسية لمن يلفظ أنفاسه الأخيرة دون أمل .

### Moral Considerations

### ٧ - الاعتبارات الأخلاقية

ليس سراً أننا نمش فى عالم يعانى من الجوع ونقص الغذاء . وتختلف درجة الجوع من منطقة لأخرى . ويمكن القول إن ثلث مجموع البشر فى العالم تنجى إلى حشرات الترم أو إلى الراحة وهو يعانى من الجوع . وتعمل الأمم المتحدة من خلال منظمته الخاصة بالأغذية والزراعة (FAO) على حل مشكلة الجوع فى العالم ، وهى تمتلك مراكز بحثية فى مناطق متفرقة من العالم بغرض تحسين إنتاج الغذاء ، وذلك من خلال استنباط بعض الأصناف ذات الغلة الإنتاجية العالية ، وكذا تحسين عمليات الإنتاج . ورغم الثورة الخضراء التى تزيد من إنتاج الغذاء ، إلا أن الهوة مازالت واسعة بين الإنتاج والاحتياجات ، نظراً للزيادة الرهيبة فى تعداد السكان .

و فى ظل هذا الصراع والتنافس تلعب المبيدات دوراً هاماً . وقد احتل مبيد ال د . د . ت مرتبة

عالية في هذا الخصوص ، حيث نجا ملايين البشر من وطأة الأمراض بعد اكتشافه وقضائه على معظم الحشرات الناقلة للأمراض . وقد انخفضت حدة مرض الملاريا ، والتيفوس ، والطاعون ، والحمى الصفراء بعد استخدام الـ د . د . ت ، حيث نجا كثير من الأطفال من الموت المحقق ، كما طال عمر ملايين البشر ، خاصة في القلوات ذات الكثافة السكانية العالية ، مثل قارات آسيا ، وأفريقيا ، وأمريكا اللاتينية .

ولقد لعبت المبيدات دوراً هاماً في تحسين الإنتاج الزراعي . فهناك كثير من الحالات الموثقة التي تشير إلى زيادة إنتاج المحصول نتيجة مكافحة الحشائش والحشرات والأمراض والطيور والقوارض باستخدام المبيدات . وهناك حقيقة تشير إلى أن معظم محاصيلنا الغذائية ضعيفة بيولوجياً ، بحيث لا يمكنها المنافسة في الظروف البيئية الطبيعية دون إضافة مخصبات أو وقايتها من الآفات ، وتختار معظم المحاصيل التي تمثل العمود الفقري لإمدادنا الغذائي لإنتاجيتها العالية ، ولظهورها الجذاب ، وقيمته الغذائية . أما قدرتها البقالية تحت الظروف المتغيرة ، فتأتي في المرتبة الثانية . وقد استخدمت الثورة الخضراء أصنافاً يعتمد إنتاجها العالي على استخدام المبيدات لمكافحة الأمراض والحشرات والحشائش ويعتبر الأرز أهم نبات غذائي عالمي . ويترصد للإصابة بحوالي ٧٠ نوعاً من الحشرات ، منهم حوالي ٢٠ نوعاً تعتبر آفات خطيرة في معظم مناطق إنتاج الأرز بالعالم ، وتدخل مكافحة الآفات كجزء من العملية الإنتاجية في برامج انتخاب الأصناف ، ولذا تفقد الأصناف المختارة قدرتها على مجابهة الآفات في غياب المبيدات ، ومن هنا اتجهت الأنظار الآن لانتخاب أصناف مقاومة لبعض الآفات . وقد كان معدل نجاح استنباط هذه الأصناف الجديدة أعلى في حالة الأصناف المقاومة للأمراض ، بالمقارنة بمبيداتها المقاومة للحشرات .

ويختلف القائد الأخلاقي من استخدام المبيدات تبعاً لمدى الاقتناع الشخصي ، حيث أدى دورها في تحسين الصحة العامة إلى زيادة تعداد البشر في العالم ، بحيث أصبحت هذه الزيادة أكبر من الغذاء المتاح . كما يواجه استخدامنا للمبيدات بهدف زيادة الإنتاج الغذائي بصعوبة أخرى وهي زيادة تعداد السكان . وقد يؤدي اعتمادنا على المبيدات إلى وجود إحساس خادع بالأمان ، ذلك أنه في غياب المبيدات قد تواجه هذه المزروعات بدمر كامل . ولذا .. فإنه من الضروري خفض الزيادة في تعداد سكان العالم ، حتى يمكن أن نجد الطعام الكافي لكل فم . ويقال البعض في إمكانية إيقاف استخدام المبيدات في مجال الصحة العامة ، أو التخلص من دور ومساهمة هذه الكيميكاليات في غذاء الإنسان . ولعل الاقتراح الأخير أكثر قبولاً .

## Safety Considerations

### ٨ - اعتبارات الأمان

تمت مناقشة عناصر الأمان لصحة الإنسان في الجزء الخاص بالاعتبارات الصحية . وتعرض هنا إلى نقطتين رئيسيتين هما : أمان الطرق السريعة ، والحوادث . فوجود الحفزة في الطرق السريعة أمر هام للغاية ، كما أن إزالة الحواجز الحضرية عند تقاطع الطرق وعند العلامات المميزة لها يضيف جواً من

الأمان لسائقي السيارات . وينطبق ذلك على السكك الحديدية ، حيث إن وضوح الرؤية في التقاطعات ، وخاصة غير المحمية بجواجز أو إشارات ضوئية ، يساعد على الأمان . وفي الجانب الآخر قد يؤدي وجود الحشائش على جانبي الطرق أو بين خطوط السكك الحديدية إلى إشعال الحرائق ، إما نتيجة لجفاف الحشائش وسهولة اشتعالها بفعل الشرارة الناتجة من احتكاك العجلات بقضبان السكك الحديدية ، أو نتيجة قذف أحد الركاب أو أحد العابرين لسيجارة مشتعلة ، دون أكثر ، ومن هنا تكمن أهمية مكافحة الحشائش . والسؤال المطروح هو : أى الوسائل يمكن أن تحقق هذه الغاية ؟ وقد يكون تقطيع الحشائش وإزالتها بالوسائل الميكانيكية أمراً ممكناً ، ولكنه أكثر تكلفة من استخدام المبيدات الحشائية . وتعتبر حرائق الغابات أمراً بالغ الخطورة . وقد يرجع ذلك إلى تساقط الأوراق طبيعياً ، أو بفعل الحشرات . وتعتبر حشرة براعم الصنوبر من أهم الحشرات المسببة لذلك ، أو نتيجة لموت الأشجار .. ولذا يلزم استخدام المبيدات للقضاء على هذه الحشرات ، كما يجب الاستمرار في استخدام مبيدات الحشائش تجنباً لانتشار الحرائق .

### سادساً : تاريخ استخدام المبيدات في مصر

إن تاريخ استعمال المبيدات في مصر يعتبر نموذجاً فريداً لمدى الالتجاء للمبيدات كسلاح أساسي في مكافحة الآفات بزيادة مضطردة عاماً بعد عام . فحتى عام ١٩٥٠ كانت كل المساحة المعاملة لا تتعدى ٢٠٣,٠٠٠ فدان قفزت إلى ٣٠١٥,٠٠٠ ر فدان عام ١٩٦١ ، ثم إلى ٦,٤١٧,٠٠٠ فدان عام ١٩٧١ . ويزيد هذا الرقم قليلاً الآن . ويلاحظ أن ٧٠٪ من احتياجات مصر من المبيدات توجّه لمكافحة آفات القطن ، والباقي على آفات الحنظل والفاكهة ، بينما أوقف استخدام المبيدات لمكافحة ثاقبات الذرة نتيجة لنجاح مكافحة عن طريق تقياد الإصابة بتعديل ميعاد زراعة الذرة . ومنذ عام ١٩٥٦ حتى ١٩٦١ كانت مكافحة آفات القطن تعتمد على التوكسافين ٦٠٪ ، وذلك بعد أن كانت المعاملة في الخمسينات تعتمد على الصغور بالكوتن دس ، والكبريت ٤٠٪ ، وال د. د. ت. ١٠٪ ، وال BHC ٢٥٪ ، ثم حدثت الكارثة عام ١٩٦١ حينما فشل التوكسافين ضد دودة ورق القطن بعدما اكتسبت صفة المقاومة العالية من تكرار استخدام المركب بدون خطة مدروسة . وتم إدخال المركب الفوسفوري « الديركس » على عجل لإنقاذ ما يمكن إنقاذه من محصول القطن ، وتلا ذلك استخدام المبيد الكارباماتي « السيفين » . وسرعان ما تكونت سلالات من الحشرة مقاومة لفعل المجموعات الثلاث : الكلورينية ، والفوسفورية ، والكاربامات . ومازلنا نعانى من هذه الظاهرة حتى الآن ، مما دعا العلماء إلى استخدام مخاليط المبيدات مع بعضها وتقويتها المنشطات . وعادت الكرة مرة أخرى ، وكونت الحشرة سلالات مقاومة للمخاليط . وفي عام ١٩٦٥ تم إدخال المركب الفوسفوري الجهازى « التوفاكرون » ، أو « الأزودرين » ، ثم خلط الأندرين بالبردين . ولم تدم فعالية هذه المركبات أكثر من ٣ - ٤ سنوات عندما استخدم التوفاكرون لمكافحة جميع الآفات على جميع المحاصيل ، وبذلك تأكد العلماء من خطورة الإسراف في

استخدام المبيد الواحد لعدة سنوات . وأوقف النوفاكرون بعدما فقد فاعليته تماماً في مصر ، وهذا يوضح مدى خطورة الاستمرار في مجال المبيدات .

وفي عام ١٩٧٢ أدخلت وزارة الزراعة المصرية المبيد الفوسفوري « الدورسيان » جنباً إلى جنب مع المبيدات الفوسفورية « الفوسفيل » ، « السيولين » ، « السترولين » نتيجة لظهور المقاومة لمعظم المبيدات التي كانت موجودة آنذاك ، وعندما ظهرت المقاومة ، وقلت فاعلية هذه المركبات أدخل « الثارون » منفرداً ومخلوطاً مع « الجوازثيون » ، ثم « الجاردونا » ، وبعده المركب الكارباماتي « اللانيت » . وابتداء من عام ١٩٧٧ تم إدخال مجموعة البيرثرينات المصنعة ، وكذلك خلط الدورسيان بأحد منظمات النمو الحشرية « الديجيلين » . ومن حسن الحظ أن تعداد الآفات ، خاصة دودة ورق القطن وديدان اللوز ، انخفض منذ إدخال هذه المركبات بدرجة كبيرة ، بحيث أصبحت لا تمثل أى مشكلة على إنتاجية القطن . ومما يؤسف له أن استخدام المبيدات بجميع أنواعها الفوسفورية والكاربامات ، والبيرثرينات ، ومنظمات النمو ظل بنفس المعدل مع إجراء الرش الدوري في ميعاد محدد وثابت ، بصرف النظر عن الحد الحرج للإصابة من منطلق أن مكافحة ديدان اللوز عملية وقائية ، وهو أمر يدعو لإعادة النظر فيه .

ولأول مرة في مصر يوضع برنامج دوري لمكافحة آفات القطن روعى فيه تبادل استعمال المبيدات على أساس علمي مدروس ، بحيث لا يكرر نفس المبيد في نفس المكان خلال نفس الموسم ، أو في الموسم الذي يليه تفادياً لتكوين السلالات المقاومة للمبيدات ، خاصة البيرثرينات المصنعة كما يلي :

الرشة الأولى : دورسيان ، دورسيان + ديجيلين ، لارفين ( كاربامات )

الرشة الثانية : البيرثرينات المصنعة مثل : الديسيز — الرييكورد — سى سى إن — بايرويد بوليثرين السوميسيدين — الميوثرين .

الرشة الثالثة والرابعة : لانيت + ديجيلين — كوراكرون — هوستاثيون — سترولين — سيفين ثمارون كومي

وفي المساحات التي يظهر فيها نقص للودة ورق القطن يستعمل في الرشة الرابعة الدورسيان ، أو الدورسيان + الديجيلين .. أما قبل بداية الرش الدوري ، فيستخدم اللانيت مخلوطاً مع الديجيلين « دينيت »

وجداول ( ١ — ١٠ ) يوضح كميات المبيدات بالطن التي استخدمت خلال ١٩٧٠ — ١٩٧٥ ( مأخوذ عن حسن عطية عام ١٩٧٧ في الندوة التي عقدت بجامعة الإسكندرية عن تنظيم استخدام المبيدات ) والذي يتضح منه مدى ضخامة كميات المبيدات التي استخدمت في مصر خلال هذه الفترة . وتمثل مبيدات مكافحة آفات القطن النسبة العليا في هذا الخصوص . ووصلت النسبة المئوية لمبيدات ديدان اللوز ١, ٧٢٪ من مجموع الكميات التي تستخدم على هذا الحصول القومي .. ومن المؤسف أن مبيدات الحشائش لم تكن تغطي بالاهتمام في ذلك الوقت وحتى الآن .

جدول (١ - ١٠) : كميات الميادات بالطن التي استعملت على اغصان الخشخشة في مصر خلال الفترة من ١٩٧٠ وحتى ١٩٧٥ .

الكمية الكلية	المتوسط	١٩٧٥	١٩٧٤	١٩٧٣	١٩٧٢	١٩٧١	١٩٧٠	مكان المعاملة
٩٢٠	١٠٨٥,٧	٦٥١٤	٢٨٢	٢٠٦	٣٨١٠	٩٦٠	٧٨٩	في حقول القطن
١٠٧٦٥	٧٦٨,٢	٦٧٦	١٦٧١	٦٣٣	٦٧٩	٧٣٦	٢٢٤	أثاث البادرات
٦٣٠٢٧	٦٥٥٧,٣	٧٢٨٧	٧٩٤٨	٧٢٧٩	٥٤٠٦	٥٩٧٤	٥٤٥٠	دودة ورق القطن
								ديهان اللوز
٧٤٧١٢	٨٤١١,٢	٨٤٣٠	٩٩٠١	٨١١٨	٩٨٩٥	٧٦٦٠	٦٤٦٣	المجموع الكلي
	١٤٥٢,١	١٥٥٤	١٨٢٩	١٥٥٤	١٦٧٩	٨٣٥	١٢٦١	اغصان الأخرى
٥٤٥٩	٨٥٥٠,٠	٧٨٨٤	٨٩٣٨	١٠٧٩٠	١٠٧٨٨	٥٦٢٠	٧٢٨٠	الخضروات =
٢٠٢٨٩	٧٣٩٣,٥	٨١٦٥	٩٤٩٢	٩٩٠٠	٥٩٩٠	٥٨٤٢	٥٨٤٩	أشجار الفاكهة =
٣١٠٥	٢٢١,٨	٤٠١	٣١٠	٣٦٤	١٥٩	٤٢٠	٥٥	الحشائش
١٠٣٥١٥	٢٦٠٢٨,٥	٢٦٤٣٤	٣٠٤٧٠	٢٩٨٤٩	٢٨٥١١	١٩٩٩٩	٢٠٩٠٨	المجموع الكلي
٧٢,١	٧٨,٩	٣٢,٣	٣١,٩	٣٢,٩	٣٧,٢	٣٨,٣	٣٠,٩	% على القطن
			٨٦,٤	٨٠,٢	٥٤,٦	٧٨,٠	٨٤,٣	% ديهان اللوز

= في هذا العام استعمل المبيد الفطري « كسورجون » بكميات ٢٨٨٩ طن ، بالقرية بالكميات ١٠٥١٠ ، صفر ، صفر خلال ١٩٧٤ - ٧٣ .  
 = يستعمل حوالي ٨٨٨٩ طن كوريت كل سنة .  
 = يستعمل حوالي ٤١٨٨ طن زيت معدني كل سنة .

وجداول ( ١ - ١١ ، ١٢ ) يوضح كميات مبيدات الآفات التي استخدمت في مصر في الفترة من ١٩٥٢ وحتى ١٩٨٤ بالطن المترى .. ويتضح من هذه الدراسة أن مجموع كميات المبيدات التي استخدمت في هذه الفترة بلغت حوالي ٦١٧٥٠٧ طن . ولقد زادت المبيدات من ٢١٤٣ طن عام ١٩٥٢ / ٥٣ إلى ٢٣٣٩٨ طن عام ١٩٦٠ / ٦١ ، ثم تلت ذلك زيادة طفيفة وصلت إلى ٣٠٦٩٩ طن عام ١٩٦٦ / ٦٧ ، وكانت أكبر كمية من المبيدات استخدمت في مصر حتى الآن تلك التي رشت في موسم ١٩٧١ / ٧٢ ، حيث بلغت ٣٥٢٥٩ طن ، تلاها نقص ملحوظ في الكمية في موسم ١٩٨٢ / ٨٣ ، حيث وصلت الكميات الرشوشة إلى ١٢٧٨٦ طن . ومن المؤسف معاودة زيادة استخدام المبيدات ، بالرغم من انحسار موجات الإصابات الحشرية وغيرها من الآفات على مختلف المحاصيل بما فيها القطن في المواسم التالية ١٩٨٥ - ١٩٨٦ ، حيث تقلبت من ٣٠٠٠٠ طن مرة أخرى .

جدول ( ١ - ١١ ) : تطور استخدام المبيدات في مصر في الفترة من ١٩٥٢ وحتى ١٩٨٤ .

الموسم	كمية المبيدات بالطن * الموسم	كمية المبيدات بالطن
١٩٥٢ - ٥٣	٢١٤٣	٢٥٦٦٨
١٩٥٣ - ٥٤	١٦٢٧	٢٤٦٦٤
١٩٥٤ - ٥٥	٨٨٧١	٢٠٨٥١
١٩٥٥ - ٥٦	٩١٨٨	٣٥٢٥٩
١٩٥٦ - ٥٧	١٠٤٨٩	٢٦٣٤٤
١٩٥٧ - ٥٨	٨٠٧٥	٢٠٩١٠
١٩٥٨ - ٥٩	١٥٠٧٨	٢٦٩١٠
١٩٥٩ - ٦٠	١١٠٦٢	٢٧٠٥٦
١٩٦٠ - ٦١	٢٣٣٩٨	٢٥٥٩٣
١٩٦١ - ٦٢	٧٤٤٧	٢٨٣٤٠
١٩٦٢ - ٦٣	١٢٥٥٠	٢٦٠٧٤
١٩٦٣ - ٦٤	٢٠٩١٦	٢٢٧١٥
١٩٦٤ - ٦٥	٢١٩٥٨	١٩٠٤٦
١٩٦٥ - ٦٦	٢٨٦٣٦	١٨٧٧٨
١٩٦٦ - ٦٧	٣٠٦٩٩	١٢٧٨٦
١٩٦٧ - ٦٨	٢٨٩١٤	١٥٤٦٢

\* مأخوذ عن أحمد عبد الجواد من كتاب المؤتمر الدولي لتلوث التربة الزراعية ومحيطها من بقايا المبيدات ( ديسمبر - ١٩٨٥ )

جدول ( ١ - ١٢ ) : كميات مبيدات الحشائش والفطريات التي استخدمت في مصر في الفترة من ١٩٦٩ وحتى ١٩٨٤ بالطن الفري\* .

السنة	لمبيدات الفطرية	مبيدات الحشائش
١٩٦٩	٨٨٦	٨٢
١٩٧٠	٧٢٥٠	٦٦
١٩٧١	٦٦٨٤	٧٦
١٩٧٢	٨٥٤١	٢٢٢
١٩٧٣	٧١٤٥	٢٤٣
١٩٧٤	٢٤٢٣	٤٠٦
١٩٧٥	١٠٠٨٦	٨٢٧
١٩٧٦	١٠٧٢٣	١٩٥٥
١٩٧٧	١١٣٧٦	١٣٠٧
١٩٧٨	١٨١٠	٧٥٢
١٩٧٩	١٠١٩٠	٩٩٢
١٩٨٠	٨٨٦٢	٩٣٣

\* مأخوذة عن أحمد عبد الجواد ١٩٨٥ من بحث منشور في كتاب المؤتمر الدولي الثالث لتلوث البيئة الزراعية وحمايتها من بقايا المبيدات بمحكمة الزقازيق .

يتضح من هذين الجدولين ضخامة كميات المبيدات الحشرية المستخدمة في مصر ، وضآلة كل من المبيدات الفطرية ومبيدات الحشائش على وجه الخصوص . وفي الوقت الحالي تفاقمت المشاكل الناجمة عن انتشار الحشائش في الأرض الزراعية ، ونُدرة الأيدي العاملة ، ومن ثم تنادى غتلف الآراء الآن بضرورة التوسع المبروس في استخدام مبيدات الحشائش لزيادة إنتاجية المحاصيل المختلفة .

وتشير إحصائيات الهيئة المركزية للتعداد والإحصاء عام ١٩٨٥ إلى تناقص كميات المبيدات بوجه عام في الفترة من ١٩٦٩ حتى ١٩٨٠ بمقدار ٦,٠٥ ٪ ، بينما زادت المبيدات الفطرية (٩٨, ٧ ٪) ومبيدات الحشائش (٨٣, ١٧ ٪) . كما بينت الإحصائيات أن أسعار وتكلفة المبيدات الحشرية والفطرية خلال هذه الفترة زادت بمعدلات ٨,٥٩ و ٨٦, ٤ ٪ على التوالي ، بينما نقصت تكلفة مبيدات الحشائش بمقدار ١, ٥ ٪ . وتناقص الاحتياجات عاماً بعد عام يرجع للعديد من العوامل والمتغيرات .

ولقد تعرضت مصر لكارثتين : الأولى عام ١٩٦١ عندما حدثت الإصابة الوبائية بدودة ورق القطن وقضت على المحصول نتيجة لتكرار استخدام التوكسافين ، والثانية عام ١٩٧١ عندما تسبم الكثيرون من العمال والماشية نتيجة لحُدُوث ظاهرة السمية العصبية المتأخرة لمبيد الفوسفيل في قرية



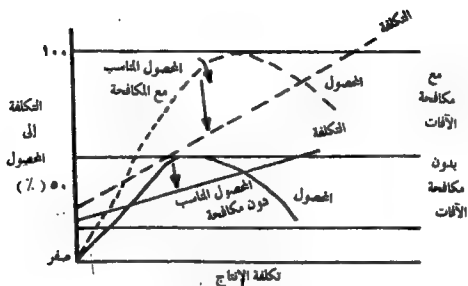
قطر ( عافظة الغرية ) ، وهنا يجب التنويه إلى ضرورة استيفاء جميع المعلومات الخاصة بالسمية الحادة والزمنة وغيرها قبل التوصية باستخدام المركب ، فقد ثبت أن بعض الشركات تقدم مبيدات للاستخدام في البلاد الفقيرة والنامية ، دون أن تكون مستخدمة في البلد المنتجة ( بلد المنشأ ) كما حدث في حالة الفوسفيل غير المسموح باستخدامه في أمريكا .

ويجب التنويه هنا إلى ما تلجأ له بعض الشركات أو الدول المنتجة للمبيدات من التصريح باستخدام المبيدات الشديدة الخطورة ذات السمية العالية تحت ما يعرف بالاستخدام المقيد ؛ أى مع اتخاذ الاحتياطات الكفيلة بتفادى التسمم . ويجب ألا تنخدع الدول النامية بهذا النطق ، لأننا جميعاً نعرف صعوبة اتخاذ الاحتياطات ، مثل : الملابس الواقية ، والأقنعة ، والابتعاد عن أماكن المعاملة . ولقد تعرضنا في مصر لحالتين من هذا القبيل : الأولى خاصة بالمبيد الكلورينى الحلقى « الأندرين » بعد ما ثبت دوره السام ، وكذا إجهاض الحوامل من الإنسان أو الحيوان . وحدث نفس الشيء مع مبيد « الجاليكرون » الذى ثبت شدة فعاليته ضد ييض دودة ورق القطن ، وعلى العكس ثبت تأثيره الإيجابي في إحداث السرطانات ، وأخيراً وبعد ٢٥ عاماً من المعاناة من استخدام المبيدات الشديدة السمية وتلك غير المعروفة عنها أى شئ خاص بالسمية والضرر بدأت وزارة الزراعة المصرية بوضع الشروط والمتطلبات الضرورية الواجب توفرها قبل التوصية والتصريح باستخدام أى مبيد جديد في مصر ، مع الاهتمام بما يتبع في الدول المتقدمة مثل : الولايات المتحدة الأمريكية ، واليابان ، وإنجلترا ، وفرنسا وغيرها . وستعرض لهذا الموضوع بالتفصيل في باب آخر في هذا الكتاب .

ويجب المؤلفان بالأعوة الزملاء العاملين في مجال مكافحة الآفات في الدول النامية ، وعلى وجه الخصوص الأنقاء العرب والأفارقة أن ينتبهوا للأساليب التى يلجأ إليها بعض تجار المبيدات للترويج لمركباتهم ، دون أى اعتبار لمصلحة بلادنا ومواطنينا . ولقد حان الوقت لوضع لائحة وقواعد التوصية واستخدام المبيدات على مستوى الدول العربية والأفريقية بما يحقق ضمان زيادة إنتاجية المحاصيل ، والحفاظة على صحة الإنسان وحيواناته المستأنسة ، وبما لا يضر بالبيئة التى نعيش عليها ، والثروات التى حبانا الله بها دون سائر البشر .

وفي ختام هذا الموضوع نود أن نؤكد مرة أخرى على ضرورة استخدام المبيدات في مكافحة الآفات . ونستمر في ذلك طالما لا يوجد البديل .. ومن هذا المفهوم تحب المحافظة على المبيدات المتاحة حالياً ، واستخدامها بأسلوب علمي سليم من خلال برامج متكاملة تستخدم فيها المبيدات مع غيرها من الوسائل الأخرى والميكانيكية والتشريعية وغيرها .

ويوضح شكل ( ١ - ٦ ) الفرق في العائد عند مكافحة الآفات ، وعند عدم مكافحتها ، بالمقارنة مع التكلفة الفعلية .



شكل ( ١ - ٦ ) : الفرق في العائد عند مكافئة الآلات بالمقارنة مع التكلفة الفعلية .  
 وفيما يلي حصر لأهم مبيدات الآفات المستخدمة في مصر : الأسماء التجارية فقط ،

### أولاً : المبيدات الحشرية والأكاروسية

#### ١ - المبيدات الحشرية

سومي أوليل	رييكورد	لانيت - نيودرين
أنتيو	سيمبوش	تيميك محبب
زيت رويال	بوليثرين	فيورادان محبب
زيت معدني + ملاثيون	نيوريل	النيماتور محبب
سومثيون	شهر	فيديت محبب - سائل
بازودين	فهنوم	بريمور
أنتيو	بايثرويد	فولمات
ليباسيد	كراتيه	دلتانيت
ميرال	سيلا	أكتيليك
زيلوفين	فاستاك	دائموات
نكسيون	دورسيان	تمارون
زولون	كوراكرون	كاوتر محبب
أكتيليك	بيونكس	نوفاكرون
أورثوميد	سياتوكس	هوستاثيون
فولتون	سيفين	أزودرين
فوستوكسين	ملاثيون	دينيت
	جلودونا	نيودرين / سبر

## ٢ - المبيدات الأكاروسية

تدفول زيتي أو مسحوق	ثيودان محب	دى مى ٧٠٢
كلثين مسحوق أو زيتي	ديازينون محب	بيرلين
كلثين/ دايثوات	سيفيدول	تارون كومي
موروسيد	بريسيد	لارفين
ديكوفول زيتي أو مسحوق	سيليكرون	بولستار كومي
أكارين	توكتيون	سوميسيدين
كوميت	باسودين	ديسس
تديون	سيدبال	ميرثرين

## ثانياً : المبيدات الفطرية والنيماطودية

### ١ - المبيدات الفطرية

توب كوب	دايفولانول	فيتافاكس
ميلكول	داكونيل	فيتافاكس/ كاتان
روبيجان	بالاتافاكس	باستيكا بلاس
بالينال	بايكور	مونسرين
سانبول	بوتيك	كينوليت
تراي ميلتوكس فورت	توبسين	ريزولكس
كبريت ميكروني	ايمازيل	كيتازين
كوبرافيت	سبورتا ( بروكلوراز )	أثيريول
برافو	غلوپت بوردو	كالكسين
سيستين إم إس	أكسي كلورور النحاس	سابرول
هوماي	أورا ماتوب	اندار محب
تراكوت	كومازين	هينوزان مستحلب
ملكول	كوماهروب	بم
مونسرين/ كاتان	بيراتوكس	كبريتات النحاس
أورثوسيد	كوبروكيم	سوميسكلكس
بنليت ثرام	كوبروزان	رونيلان
فيتافاكس	ماتكوير	ريدوميل
يوبارين	كاراثين	دياثين م/ ٤٥
	موروسيد	مانكوزيب + تدليتون

٧ - الموائد النيماتودية	سوفريل	بنليت
تيميك محب	نمرود	بافستين
فيورادان محب ومستحلب	روبيجان	أليسان
النيماتور المحب	افيجان	تكتو
الفايديت السائل	انتر كول كومي	مسخوق الكبرى
فيومارين	ديهارت	كوسيد
النيماتون	فيجيليكس	روفرال

## الفصل الثاني

### القواعد المنظمة لتسجيل وتداول المييدات

- أولاً : مقدمة
- ثانياً : بعض المسميات الخاصة بتسجيل المييدات
- ثالثاً : البيانات المطلوبة لتسجيل المييد
- رابعاً : التعليمات الخاصة بالاستخدام
- خامساً : قانون تداول المييدات المصرى



## الفصل الثانى

### القواعد المنظمة لتسجيل وتداول مبيدات الآفات

#### أولاً : مقدمة

من المؤسف حقاً أنه لا توجد قوانين تنظم استخدام مبيدات الآفات فى مجالات الزراعة والصحة بالحجم والشكل والجوهر المفروض أن تكون عليه القوانين التى تمس بطريق مباشر صحة الإنسان وبيئته التى يعيش عليها فى البلاد النامية والفقيرة . ولا نبالغ إذا قلنا نفس الشيء فى مجال الأدوية وغيرها من الكيمائيات المتداولة فى شتى مجالات حياتنا العلمية . وللإنصاف نقول إنه توجد فى كل دولة محاولات جادة لوضع هذه القوانين والقواعد ، ومتى وضعت لا تحترم ، مما يسبب كوارث ، مثال ذلك .. استخدام بعض السموم والأدوية على نطاق واسع ، دون أن يكون مسموحاً بتداولها أو حتى تسجيلها فى بلاد المنشأ ، كما حدث فى مصر عام ١٩٧١ من جراء استخدام المبيد الفوسفورى « الفوسفيل » ، وكذلك « الجاليكرون » ، وعقار « التالدوميد » فى ألمانيا الغربية والعديد من مشتقات الفينايلى وغيرها من المواد المرمونة التى شاع استخدامها الآن بدعوى زيادة الإنتاجية أو الحصوية ، دون مراعاة ، لأثارها الجانبية الضارة على صحة الإنسان وحيواناته المستأنسة .

ونتناول فى هذا الفصل قواعد تسجيل أو إعادة تسجيل وتقسيم المبيدات ، مسترشدين بالقانون الفيدرالى الأمريكى الذى تسترشد به كل أو معظم الدول المتقدمة والنامية على السواء . ومن أولى البنود الهامة فى هذا التشريع حظر بيع ، أو توزيع ، أو تصدير ، أو استيراد ، أو التعامل فى أى مبيد للآفات غير مسجل ، سواء بين الأفراد بعضهم البعض ، أم مع الوكالات التجارية .

.. والمقصود بتقسيم المبيدات فى هذا المجال هو كونه مبيداً عاماً أو مقيداً فى الاستعمال . وهذا التحديد يجب أن يكون واضحاً من البداية قبل التسجيل ، مع ضرورة تقديم كافة التعليمات الخاصة بالتطبيق والتحذيرات والاحتياطات بما يفيد عدم حدوث ضرر جانبى فى البيئة فى حالة المبيد العام .

أما فى الحالة المقيدة ، فقد ينص على ضرورة قيام المتخصصين باستخدام المركب تحت ظروف مقيدة ، خوفاً من حدوث حالات تسمم حاد عن طريق الجلد أو الاستنشاق ، مما يستدعى إشرافاً دقيقاً وصارماً . ومن البداية نقول إننا فى مصر والدول النامية نهبون كثيراً فى الحصول على

المعلومات الضرورية للمبيدات قبل التسجيل بحجة مرور المركب في عدة مراحل من التقييم المعمل والحقول قبل التوصية باستخدامه ، مما يسبب حوادث خطيرة ، لذلك نرى أنه لا يجب قبول أى مبيد للاختيار الأول قبل استكمال كل المعلومات الخاصة بالتركيب الكيماوى والصفات الطبيعية والكيماوية ، وسلوكه في البيئة ، وسميته على الثدييات بكل أنواعها ، والآفات المستهدفة ، والاحتياطات الواجب مراعاتها عند التطبيق ، وغير ذلك من العوامل .

## ثانياً : بعض المسميات الخاصة بتسجيل المبيدات

### ١ - حادثة Accident

يقصد بها أى حادث عرضى غير متوقع يضر بالإنسان أو يهتبه بسبب استخدام أو وجود مبيد معين .

### ٢ - المادة الفعالة Active ingredient

(أ) في حالة المبيد Pesticide الذى ليس له دور كمنظم للنمو أو مسقط للأوراق أو مزيل للرطوبة يقصد بها المادة الفعالة التى تقتل أو تطرد أو تمنع نمو الآفة ، أو تقلل من الإصابة بالآفة .

(ب) في حالة منظمات النمو النباتية Plant regulator يقصد بها المادة التى من خلال فعلها الفسيولوجى والبيوكيمى تسرع أو تؤخر من معدل نمو أو نضج النبات .

(ج) في حالة مسقطات الأوراق Defoliant يقصد بها المادة الفعالة التى تستخدم للتخلص من المجموع الخضرى .

(د) في حالة المواد المجففة Desiccants يقصد بها المادة التى تسرع من جفاف الأنسجة النباتية صناعياً .

٣ - الجرعة القاتلة النصفية الحادة عن طريق الجلد Acute dermal LD<sub>50</sub> يقصد بها الجرعة الواحدة التى إذا استخدمت على الجلد معبراً عنها بالملليجرام/ كيلو جرام من وزن الجسم تسبب قتل ٥٠٪ من حيوانات التجارب تحت الظروف المحددة .

٤ - التركيز الحاد القاتل لنصف التعداد Acute LD<sub>50</sub> هو تركيز المادة معبراً عنه بجزء في المليون الذى يسبب قتل ٥٠٪ من حيوانات التجارب تحت الظروف المحددة للاختبار .

٥ - الجرعة القاتلة النصفية الحادة عن طريق الفم Acute oral LD<sub>50</sub> تعنى الجرعة الواحدة التى تعطى عن طريق الفم لأى مادة معبراً عنها بالملليجرام/ كجم من وزن الجسم ، والتى



تسبب قتل ٥٠٪ من الحيوانات المعاملة .

٦ - المركب الناتج من انبهار المبيدات Degradation product نتيجة لتحول المركب الأصل بواسطة الوسائط الطبيعية الكيميائية أو الحيوية .

٧ - الانتشار Drift يعنى تحرك المبيد أثناء أو بعد المعاملة مباشرة بواسطة الهواء إلى مكان آخر غير مستهدف وصول المبيد إليه .

٨ - الفعالية Efficacy يعنى مقدرة المبيد عند التطبيق طبقاً للتعليمات الخاصة به على مكافحة أو قتل أو إحداث الفعل المطلوب منه على الآفة المستهدفة .

٩ - البيانات النهائية المطبوعة Final Printed labelling تعنى التعليمات والبيانات التى ستوضع على عبوة المبيد بوضوح تام ، خاصة الجزء الأمامى ( واجهة العبوة ، وهو ما يعرف بال Front Panel ) .

١٠ - الخطر Hazard يعنى الاثار الضارة التى قد تحدث من استخدام المبيد على الإنسان أو البيئة التى يعيش فيها .

١١ - المواد الخاملة Inert ingredient تعنى جميع المواد غير الفعالة فى مكافحة الآفات ، وإن كان لها بعض التأثير الطفيف ، مثل : المذيبات ( الماء ) ، والعلجوم ( سكر - نشا ) ، والمواد الخاملة لمساحيق التعفير ( مثل بودرة التلك ) ، والمواد الجبللة ، والناشرة ، والمستحلبة ، والخاملة الغازية فى الأيروسولات .

١٢ - التركيز القاتل لنصف حيوانات التجارب عن طريق الاستنشاق Inhalation LC<sub>50</sub> يعبر عنه بالملليجرام لكل لتر هواء أو أجزاء لكل مليون جزء من الهواء .

١٣ - التسرب Leach يعنى العملية التى عن طريقها يتحرك المبيد المضاف إلى التربة مباشرة أو بطريقة غير مباشرة ( التلوث ) إلى الأعماق ، أو نتيجة للهبان المركب وانتقاله فى طبقات التربة مع الماء .

١٤ - ناتج التمثيل Metabolite يعنى أى مادة تنتج فى داخل أو خارج الكائن الحى نتيجة لتحول المبيد بواسطة العمليات الحيوية أو غير الحيوية .

١٥ - التحرك الأفقى للمبيد فى التربة Move laterally in soils من مكان المعاملة الأصل بواسطة الوسائط الطبيعية أو الكيميائية أو الحيوية .

١٦ - المادة المحدثة للطفرات Mutagenic تعنى مقدرة المادة أو مخلوط المواد على إحداث طفرات فى الصفات الوراثية بالخلايا الجسمية أو الجرثومية فى الأجيال المتتالية بعد المعاملة .

١٧ - التأثير الضار غير الملحوظ No discernible adverse effect طبقاً لمعايير الضرر التي يحددها قانون تناول المبيدات .

١٨ - الكائن الحي غير المستهدف مكافحته Non target organism ، بما في ذلك الإنسان بمعايير القتل أو إحداث الضرر نتيجة لاستخدام المبيدات .

١٩ - إحداث الأورام Oncogenic تعنى مقدرة المادة أو المخلوط على تكوين الأورام في الكائنات الحية التي يتعرض لها .

٢٠ - المعاملة خارج الأماكن التي يعيش فيها الإنسان Out door application ، وتعنى استخدام المبيد في الحلاء خارج المباني وبعبء عنه .

٢١ - الآفة Pest تعنى أى حشرة أو نوع من القوارض ، أو الديدان ، أو الفطريات ، أو الحشائش ، أو أى نوع من النباتات الأرضية أو المائية وغيرها من الحيوانات ، أو الفيروسات ، أو البكتيريا التي تضر بالإنسان وحيواناته الأليفة .

٢٢ - مبيد الآفات Pesticide يعنى أى مادة أو مخلوط من عدة مواد تستخدم لمنع أو طرد الآفة من المحصول المزروعة ، أو قتلها ، أو تقليل كفاءتها التناسلية ، وتشمل كذلك منظمات نمو النبات ، ومسقطات الأوراق ، ومحفزات الأنسجة النباتية .. وعندما يذكر هذا الاصطلاح دون أى مرادف يقصد به المادة الفعالة ( كيميائية أو حيوية ) ، أو الصورة المجهز عليها المبيد أو المنتج النهائي .. وفيما يلي أمثلة لأقسام المبيدات :

- السموم القاتلة للبرمائيات Amphibian ، والزواحف Reptiles ، والمواد الطاردة Repellents لهذه الآفات .

- المواد المضادة للميكروبات Anti microbial agents .

- المواد الجاذبة Attractants

- السموم القاتلة للطيور أو الطاردة Bird poisons and Repellents

- المبيدات الفطرية Fungicides

- مبيدات الحشائش Herbicides

- المبيدات الحشرية Insecticides

- السموم القاتلة للحيوانات اللافقارية أو الطاردة لها Invertebrate animal poisons & Repellents

- السموم القاتلة للثدييات أو الطاردة لها Mammal poisons and repellents

- المبيدات النيماتودية Nematicides

- مبيدات القوارض Rodenticides

- المواد المثبطة لمحو الكائنات الدنية Slimeicides

والمواد التي تدرج تحت كل قسم من هذه الأقسام توضح خطورة أى مادة لا تستخدم بالأسلوب المناسب في المكان المناسب على الإنسان وبيئته ، ومن ثم تعتبر سموماً .

٢٣ - الصورة المجهز عليها المبيد Pesticide Formulation تعنى المادة أو مخلوط المواد المحتوية على المركب الفعال والمواد الأخرى غير الفعالة في المنتج النهائي .

٢٤ - المادة الحاملة للمبيد في الأيروسولات Propellents ، وهى قد تكون غازية أو على صورة سائل متطاير .

٢٥ - تأثير دخول المبيد من موضع أو مكان استخدم المبيد Reentry .

٢٦ - المخلفات Residues تعنى كمية المادة الفعالة ونواتج تحللها وتكسيرها التي يمكن تقديرها في النباتات ، أو التربة ، أو الماء ، أو أى من مكونات البيئة بما فيها الإنسان بعد استخدام المبيد .

٢٧ - التركيز تحت الحد الموجود في المواد الغذائية المعاملة ، والذي يسبب قتل ٥٠٪ من حيوانات التجارب Sub acute dietary LC<sub>50</sub> ، ويميز عنه بالجزء في المليون .

٢٨ - المادة المحدثة للتشوهات الخلقية Teratogenic تعنى المادة أو مخلوط المواد التي تحدث تغيرات في وظائف الأعضاء ، أو تشوهات خلقية ، ولكنها غير وراثية في أجنة الحيوانات التي تعرضت أمهاتها لهذه المواد .

٢٩ - السمية Toxicity تعنى التأثير الضار أو المعاكس الذي تحدثه أى مادة أو مخلوط من عدة مواد على الكائن الحي ، وتشمل :

( أ ) التسمم الحاد Acute toxicity ، ويعنى المقدرة على إحداث التأثير الضار في الكائن الحي بعد التعرض بفترة قصيرة ولمدة واحدة للمبيد .

( ب ) التسمم تحت الحاد Sub acute toxicity يعنى التأثير الضار الذي يحدث في الكائن الحي نتيجة لتكرار أو استمرار التعرض للمبيد لمدة أقل من نصف فترة حياة هذا الكائن .

( ج ) التسمم المزمن Chronic toxicity يعنى التأثير الضار الذي يحدثه المبيد في الكائن الحي نتيجة

لتكرار أو استمرار التعرض لمدة أطول من نصف فترة حياة هذا الكائن على الأقل .

٣٠ - الاستخدام Use بمعنى وسيلة تداول وتوزيع المبيد ، وكذلك سبل ووسائل تعرض الإنسان والبيئة للمبيد ، ولا تشمل عمليات التجهيز ، والخلط ، والتحميل ، والإشراف ، وكذلك التخزين ، والعبوات ، وطرق التخلص من المبيد .

٣١ - التخفيف عند الاستعمال Use dilution بهدف الحصول على التركيز المناسب لتحقيق الهدف المطلوب من المبيد في القضاء على الآفة ، دون الإضرار بالإنسان ، والحيوان ، والبيئة .

٣٢ - مجال الاستخدام Use pattern للمبيد ، ويشمل المعايير التالية :

الآفة المستهدفة - المحاصيل أو الحيوانات - مكان التطبيق - طرق التطبيق والمعدل وعدد مرات الاستخدام .

٣٣ - التطاير Volatility بمعنى مقدرة المادة على التحول إلى الحالة الغازية أو البخارية ، دون أى تغيرات كيميائية .

### معى يمكن اعتبار المركب الكيميائى مبيداً للآفات

( أ ) تحديد الهدف من الاستخدام Intent of Use . فكما سبق القول .. فإن المبيد هو المادة التى تمنع حدوث الإصابة بالآفة أو تطردها بعيداً ، أو تقتلها .. الخ . ويتم الإعلان عن المبيدات عن طريق الملصقات التى توضع على العبوات ، موضحاً بها كافة البيانات عن المركب واستخداماته . وقد تكون مصحوبة بالنشرات الفنية أو الدعاية عن طريق الراديو والتلفزيون . وقد يتم الإعلان شفويًا عن طريق ممثلى الشركات المنتجة للمبيد ، والموزعين وأصحاب سفن النقل . وقد يستعمل المركب كمبيد بعد إعادة تجهيزه أو تعبئته ، وقد تكون له استعمالات أخرى بخلاف مجال مكافحة الآفات .

( ب ) تشمل المركبات التى لا تدخل فى نطاق مبيدات الآفات المواد المزيله للرائحة Deodorizers والمواد المنظفة Cleaning agents ، ومواد التبييض Bleaching agents ، ومواد الطباغة ، ومواد البناء ، ومواد الصناعة والأمهدة ، وكذلك الكيمائيات الوسيطة .

· ضرورة تسجيل المركب والحالات التى يجوز فيها الإعفاء من التسجيل

١ - لا يسمح لأى فرد أو مؤسسة داخل البلاد أن تقوم بالبيع بغرض التجار ، أو توزيع ، أو تصدير ، أو استيراد ، أو حتى تقديم عروض لأية جهة أخرى للمركب الذى لم يسبق تسجيله طبقاً للقوانين المعمول بها فى هذا المجال .

٢ - يمكن إعفاء المركب من شرط التسجيل هذا في الحالات الآتية :

- (أ) تبادل المركب بين شركتين أو مؤسستين مسجلتين بهدف إعادة تجهيزه ، أو تعميته في المؤسسة الثانية ، أو ليحل محل أحد منتجاتها .
- (ب) المبيدات التي توزع لتجارب التقييم وليس للإنتاج ، وهذه تخضع لقيود معينة .
- (ج) المبيدات المراد التخلص منها طبقاً للقيود المعمول بها في البلاد .
- (د) المبيدات التي تصدر للخارج طبقاً لمواصفات معينة يحددها المستورد .
- (هـ) المبيدات المطلوبة في حالات الطوارئ غير العادية .
- (و) الأدوية الجديدة إذا سمحت بذلك الجهات المعنية بصحة الإنسان .

والغرض من التسجيل إما أن يكون لتسجيل مركب جديد ، أو تعديل تسجيل قديم ، أو إضافة أهداف جديدة لنفس المركب ، وعادة ما يكون لصورة واحدة Formulation فقط للمركب الواحد . وأى صورة أخرى تتطلب تسجيلاً جديداً . ويجب أن تكون البيانات شاملة ومدعمة بالوثائق العلمية الرسمية الموثقة في بلد المنشأ ، وتدعم بأية شهادات عن تسجيلات أخرى لنفس المادة في أى من البلاد المتقدمة .. ويمكن إتجاز البيانات المطلوبة في حالة التسجيل الجديد فيما يلي :

- (أ) صورة طبق الأصل للملصق الذى سيوضع على العبوة ( المنتج النهائى ) ، أو ما يعرف بال Complete labelling
- (ب) كل البيانات الخاصة بالشركة المنتجة أو الوكالة المتقدمة للتسجيل .
- (ج) كل البيانات والنتائج التى تؤيد صلاحية المركب للاستخدام في المجال المراد تسجيله عليه من حيث الفاعلية على الآفات ، وعدم حدوث أضرار خطيرة على الإنسان وحيواناته الأليفة ويقتضى بشمول أكبر .
- (د) البيانات الخاصة عن المركب المراد تسجيله من حيث التركيب الكيميائى ، والاسم التجارى ، والعام ، والكيميائى ، والنسبة المئوية بالوزن للمواد الداخلة في المنتج النهائى . وكل هذا يوضع في استمارات خاصة لهذا الغرض توضح كفاءة المادة الفعالة وحدها ضد الآفات المستهدفة ، والدور الذى تلعبه المواد الإضافية الأخرى في المستحضر النهائى على كفاءة المادة الفعالة .
- (هـ) يجب التحديد القاطع لاستخدامات المركب من حيث كونه متعدد الأغراض ، أو مقيد الاستخدام لأفة بطريقة محددة Restricted use .
- (و) رقم تسجيل المركب في وكالة حماية البيئة (EPA) Environmental Protection Agency ، والتقارير الموجودة في هذه الوكالة عن المركب من حيث خواص المركب ، وفعاليتة ، وأمان Safety المنتج النهائى ، علاوة على المادة الفعالة .

(ز) البيانات الخاصة بمخلفات المبيدات في المحاصيل المختلفة ، والحد المسموح بوجوده دون إحداث ضرر على المستهلك ، سواء أكان حيواناً ، أم إنساناً ، وهو ما يعرف بالـ Residue level and tolerance

## ثالثاً : البيانات المطلوبة لتسجيل المبيد Data requirements for registration

تتضمن مراحل تسجيل المبيد الكيميائي الجديد ، سواء أكان سيستخدم على محاصيل غذائية ، أم غير غذائية مجموعة من الاعتبارات ، مما يستلزم التقدم بالبيانات الضرورية واللازمة للتسجيل . ونذكر منها :

- ١ - صفات المبيد الكيميائية Product chemistry
- ٢ - كيمياء المركب في البيئة Environmental chemistry
- ٣ - اختبار الكفاءة أو الفعالية Efficacy testing
- ٤ - مقدار التحمل للفعل السام Tolerance
- ٥ - بيانات غلاف العبوة Labelling requirements

ويجب أن تدون جميع العناصر السابقة على غلاف عبوة المستحضر النهائي .. وتوضح البيانات الموجودة على بطاقة كل ما يتعلق باستخدام المنتج ، واحتمالات الضرر الممكنة على الكائنات غير المستهدفة بما فيها الإنسان والحيوان . وسوف نشرح لهذه المتطلبات بشيء من التفصيل فيما يلي :

### ١ - الصفات الكيميائية للمبيد Product chemistry

تهدف هذه البيانات إلى معرفة كل شيء عن كيمياء المركب ، وذلك بغرض الإلمام الكامل بخصائص المادة الفعالة ، وكذا جميع المكونات الكيميائية الداخلة في المستحضر النهائي ، وذلك لاحتواء المستحضر على مواد مساعدة وشوائب قد يكون لها تأثير سام معنوي . ويظهر جدول ( ٢ - ١ ) جميع البيانات المطلوبة في هذا الخصوص .

### ٢ - كيمياء المبيد في البيئة Environmental chemistry

تعتبر كيمياء المبيد في البيئة الموجود فيها من أهم عناصر تسجيل المبيد . ويظهر جدول ( ٢ - ٢ ) أهم البيانات المطلوبة التي تهدف إلى تحديد أو تخمين مدى احتمال تراكم المبيد أو إحدى مملحاته في الغذاء عن طريق النظم الميكانيكية بشكل أكثر من التلوث المباشر للمحاصيل الغذائية ، وعلى سبيل المثال .. قد يحدث تسرب للمبيد القابل للذوبان في الماء خلال التربة ويصل إلى الماء الأرضي الصالح للشرب ، وهناك احتمال امتصاص متبقيات المبيد الموجودة على حبيبات التربة بواسطة المحاصيل المزروعة في المواسم المتعاقبة ، مما يؤدي إلى وجود متبقيات غير متوقعة قد تحدث أضراراً للمستهلك .

جدول ( ٢ - ١ ) : البيانات المطلوبة للصفات الكيميائية للمبيد بفرض التسجيل .

المادة الفعالة	المستحضر التجارى
التركيب	التطابق
نقاوة المادة الحاملة	كيفية تقدير النقاوة
كيفية تصنيع المستحضر	كيفية التصنيع
ثباته أثناء التخزين	الشوائب وحدود وجودها
الصفات الطبيعية	الصفات الطبيعية
الصفات الكيميائية	الصفات الكيميائية
كيفية تقدير كمية المادة الفعالة	ثباته أثناء التخزين

جدول ( ٢ - ٢ ) : أهم البيانات المطلوبة للحكم على كيمياء المبيد في البيئة .

التحلل المائى
التحلل الضوئى
التطاير
حركة المبيد في التربة
تسرب المبيد في التربة
ادمصاص المبيد على التربة
امتصاص المبيد بواسطة النبات
متقيات المبيد في الماء
التأثير على الكائنات الدقيقة في التربة
التأثير على الطين النشط
النبات الحقل
النبات في الماء
النبات في التربة
النبات في نظام بيئى نموذجى

ويوضح الجدول السابق البيانات المطلوبة التى تحدد مصير المبيد في البيئة ، مما يلقى الضوء عن مدى وسهولة التحلل المائى والضوئى للمبيد ، ومدى تمثيل المبيد ، ومدى سمية مثلاته . ومن

الضرورى تقديم البيانات الخاصة بالتأثيرات الجانبية غير المرغوبة على بعض الكائنات الحية الدقيقة فى التربة ، وأيضاً على الميكروبات التى تنشط التربة وهى غير مستهدفة فى مجال مكافحة الآفات الضارة .

وتستخدم المواد المشعة Radio- labeled materials فى معظم التجارب التى تجرى بغرض دراسة مصير وسلوك بقايا المبيدات فى البيئة . ويمكن تقدير معدل اختفاء المركب الأصل ، ومدى ارتباط مبيقاته ، وإمكانية تسربه على صورته الأصلية أو نواتج تحلله فى التربة ، وذلك باستخدام الطرق القياسية المتعارف عليها دولياً . كما يمكن تقدير مدى تراكم المبيد فى السلسلة الغذائية باستخدام نظام يسمى قياسى . وتقيد هذه الاختبارات فى معرفة ثبات وحركة المبيد ونواتج تحلله . وتؤخذ هذه البيانات فى الاعتبار عند تقدير مدى الأضرار البيئية الناتجة عن استخدام المركب عند إبتداء وقبل السماح بتداوله .

#### ( أ ) تقييم الضرر على الحياة البرية والكائنات المائية

#### Hazard evaluation - wildlife and aquatic organisms

تتخصص دراسة مخاطر المبيدات على تقييم ضررها على الحياة البرية والأسماك .. ويوضح جدول( ٢ - ٣ ) أهم الاختبارات التى تجرى على المبيدات المستخدمة فى مجال الزراعة ، والمطلوب تقديم نتائجها ضمن البيانات اللازمة للتسجيل .

جدول ( ٢ - ٣ ) : تقييم الأضرار على الحيوانات البرية والكائنات المائية .

#### اختبارات الطيور

التسمم الحاد القمى ( لنوع واحد )

التسمم تحت الحاد الفئائى ( لنوعين )

التكاثر ( لنوعين )

الاختبار الحقل

#### الكائنات المائية

تقدير قيمة الجرعة التى تسبب موت الحيوانات اللافقارية بنسبة ٥٠٪

تقدير قيمة الجرعة التى تسبب موت نوعين من الأسماك بنسبة ٥٠٪

أى اختبارات أخرى للكائنات المائية إذا كان تعرضها للمبيد ممكناً

وتخصص اختبارات الطيور Avian testing على دراسة التأثيرات الحادة وتحت الحادة ، ودراسات التكاثر لنوعين من الطيور أحدهما مائى - وهو Mallard duck - والآخر أرضى - وهو طائر Bob white quail . وإذا أوضحت نتائج هذه الاختبارات قتل الطيور على تحمل سمية المادة تحت الاختبار وعدم تأثيرها على التكاثر ، يلزم إجراء الاختبارات الحقلية .



كما تقدر أضرار المبيد على الكائنات المائية باختباره ضد حيوان لافقرى يعيش في المياه العذبة ، وهو *Daphnia magna* ، وكذا نوعين من أسماك المياه العذبة أحدهما يعيش في المياه الباردة ، وهو سمك السلمون *Rain bow trout* ، والآخر يعيش في المياه الدافئة *Bluegill sunfish* . وإذا كان المبيد يستخدم لأغراض مائية ، أو أن هناك احتمالاً لحدوث تلوث للأسماك على المدى الطويل ، فإنه من الضروري إجراء اختبارات التسمم المزمع عليها . كما أن أى تأثير مباشر أو غير مباشر للمياه الملوثة يؤدي إلى إجراء بعض الاختبارات الإضافية على الكائنات البحرية .

## Metabolism of pesticides

( ب ) تحليل المبيدات

يوضح جدول ( ٢ - ٤ ) أهم البيانات الخاصة بتمثيل المبيد في الكائنات المختلفة .

جدول ( ٢ - ٤ ) : دراسات تحليل المبيد المطلوبة للتسجيل .

### الميكروبات

تقدير المثلثات في الميكروبات الهوائية

تقدير المثلثات في الميكروبات اللاهوائية

السمك

قدرة المبيد على التراكم

تعريف المثلثات

الجرذان

الفئران

الكلاب

البقر

ويستخدم إذا كان المحصول أو المنتج الغذائي يقدم كغذاء للماشية

النبات

مقارنة بالتمثيل في الثدييات

الغرض

ارتباطه بدراسات التوكسينولوجي

مرشد لدراسات كيمياء المتبقيات

وهذه البيانات تساعد في الإجابة على التساؤلات الآتية :

(أ) كيف يتم تمثيل المركب بفعل الكائنات الحية في التربة ؟ وماهو تركيب المثلاث الناتجة ؟

(ب) هل يتراكم المبيد في الأسماك ؟ وهل يتراكم كمركب أصلي أو كمنتج تحلل ؟

(ج) هل يتم تمثيل المركب بواسطة الثدييات ؟ وهذا السؤال في منتهى الأهمية في مجال الدراسات التوكسيكولوجية .. وتعتبر حيوانات التجارب هي الأداة والوسيلة لمعرفة التأثير السام ، وإمكانية تمثيل المركب في الإنسان . وتعتبر دراسات التمثيل في الحيوانات ذات أهمية خاصة ، حيث يقدم المحصول المعامل بالمبيد أحياناً في الأعلاف . فمثلاً .. تتغذى المواشي على بنور القطن المعامل .. ومن المحتمل وجود المبيد في اللحم واللبن إذا كان الغذاء يحتوي على مبيقات . ولو ضغطة من المبيد . وهنا تتمثل أهمية التساؤل عن مدى وجود المبيد كمركب أصلي أو ناتج تحلل ، وكذا حدود التركيزات المحتملة تواجدها .

( د ) كيف يمكن للنباتات المستهدفة تمثيل المبيد ؟ وهذا السؤال تكمن أهميته إذا أخذ في الاعتبار أن الدراسات التوكسيكولوجية على حيوانات التجارب في المعمل تعطي تصوراً عن مدى تعرض الإنسان لمبيقات المبيد الموجودة في الغذاء الملوث . والوسيلة المقننة لذلك هي إضافة المبيد مباشرة مع غذاء حيوانات التجارب . وهذه الوسيلة التجريبية ذات فائدة كبيرة خاصة إذا كانت نواتج تمثيل المبيد في النبات مطابقة لما هو موجود في الثدييات . وفي حالة ظهور نواتج تمثيل في النبات مختلفة عن الحيوان الثديي يلزم إجراء دراسات خاصة في التغذية على نواتج تمثيل النبات .

وأخيراً .. تساعد دراسات التمثيل في فهم المشاهدات المتعلقة بالسمية ، وتقدير مدى الحاجة لدراسة تأثير نواتج التمثيل في هذا الخصوص .

( جـ ) تقييم الضرر على الإنسان وحيواناته المنزلية

## Hazard evaluation - humans & domestic animals

يوضح جدول ( ٢ - ٥ ) عناصر الدراسات التوكسيكولوجية النموذجية التي يلزم إجراؤها على أى مبيد حديث تمهيداً لتسجيله وهي تساعد في تصميم البرنامج التوكسيكولوجي .

ويمكن من الجدول ملاحظة أن بعض هذه الاختبارات تجرى على المادة الفعالة Active ingredient ، والبعض الآخر على المستحضر التجري Commercial formulation . وتجري اختبارات أولية على المركب النهائي يتم بدراسة التأثير الحاد ( أى التعريض مرة واحدة للمادة المختبرة ) . وهي تلقى الضوء عن مدى الضرر الذي يحدث من جراء تعرض الأشخاص القابلين بتصنيع أو نقل أو معاملة المستحضر التجارى للمبيد . وبنفس الكيفية تجرى اختبارات التأثير الحاد على المادة الفعالة ، وذلك

المادة الفعالة	المستحضر التجارى
التسمم الحاد الفمى	التسمم الحاد الفمى
التسمم الحاد الجلدى	التسمم الحاد الجلدى
التسمم الحاد التنفسى	التسمم الحاد التنفسى
التسمم العصبى الحاد المتأخر	تهيج العين
التسمم الفمى تحت المزمّن	تهيج الجلد
التسمم الجلدى تحت المزمّن	حساسية الجلد
التسمم التنفسى تحت المزمّن	
التغذية المزمنة	
الأورام الوراثية	
المسخ الخلقي	
التكاثر	
إحداث الطفرات	

لمعرفة إمكانية التعرض للأضرار بالنسبة للقاتلين بتصنيع المادة الفعالة ، أو تجهيز المستحضر التجارى منها .

وتتناول الدراسات التوكسيكولوجية تحت المزمّنة معرفة الضرر الذى يحدث عند تعريض الحيوان التجريبي باستمرار للمادة المختبرة خلال مدة زمنية أقل من فترة حياته ، وتفيد في تحديد مدى الضرر الذى يحدث من تعرض الأفراد خلال فترة طويلة للمبيد ! أى أثناء التطبيق أو التصنيع . ويعتمد اختيار أسلوب وطريقة التعريض ( فمى — جلدى — استنشاق ) على مدى التعرض الحقيقى للإنسان .

وتتم الدراسات ذات المدى الطويل بالتغذية المزمنة في القوارض ودراسات علم الأورام الوراثية Oncogenicity ، والتي تتم على نوعين من القوارض خلال فترة حياة الحيوان . كما تجرى دراسات التشوه أو المسخ الخلقي الوراثى Teratogenicity على حيوانين ، أحدهما قارض والآخر غير قارض . ويجرى هذا الاختبار بمعاملة الأنثى خلال فترة الحمل لتقييم مدى تشوه النسل الناتج كما تجرى دراسات على الجرذان Rats لتقدير التأثير على القدرة التناسلية ، حيث تعامل المادة المختبرة في غذاء الآباء قبل التزاوج ، وللإنتان خلال الحمل ، وكذا خلال فترة رعايتها للأبناء ، وبعد ذلك يتعرض النسل الناتج إلى نفس الغذاء المعامل حتى تمام نضج الأبناء ، ثم يترك هذا النسل للتزاوج ، وتكرر

هذه الدورة مع استمرار التعريض لمدة ٢ - ٣ أجيال .

وقد ظهرت في السنوات الأخيرة الاختبارات التي تجري لتقدير التأثير أو الاقتدار الطفرى Mutagenic potential للمبيدات . كما يجري كثير من تجارب التقييم على المدى القصير ضد الميكروبات النامية على بيئة صناعية ، وضد أنسجة الحيوانات الثديية المزروعة لتوضيح مدى تأثير التداخل المباشر ، أو مدى التأثير على المادة الوراثية . وتظهر هذه الدراسات قدرة المبيد على إحداث طفرات ضارة في جينات الإنسان ، كما توضح القيمة الكبيرة في التنبؤ بمدى حدوث الأورام الوراثية ، والتي تفيد في معرفة القدرة على إحداث السرطان على المدى القصير . وسوف نعود مرة ثانية لمناقشة اختبارات السمية المزمنة عند الحديث عن أمان المبيدات .

### Efficacy testing

#### ٣ - اختبارات الكفاءة

صممت وكالة حماية البيئة الأمريكية (EPA) بعض الاختبارات التي يلزم إجراؤها لتحديد مدى كفاءة المركب الجديد بيولوجيا . وتعتبر هذه الدراسات هامة جدا في تحديد مدى صلاحية المبيد .. ويوضح جدول ( ٢ - ٦ ) أهم هذه الدراسات المطلوب تقديم نتائجها عند تسجيل المركب قبل السماح بتداوله واستخدامه في مجال مكافحة الآفات .

جدول ( ٢ - ٦ ) : أهم بيانات دراسات اختبار الكفاءة البيولوجية .

---

تحديد مجال الاستخدام
معدل الاستخدام
مرات ووقت المعاملة
طريقة المعاملة
أهمية الصنف والنضج والوسائل الزراعية
الحدود المناخية والجغرافية
دليل الكفاءة
الآفة المستهدفة
المحصول
الأثر الضار على النبات : للمبيد منفرداً ، أو مع غيره من المواد

---

### Tolerance

#### ٤ - مقدرة وتحمل المبيد

عند استخدام مبيد كيميائي على محصول غذائي يجب أن توضح حدود أمان متبقياته على هذا

المحصول الغذائي ، مع ضرورة افتراض أن المنتج الغذائي يحتوي على متبقيات المبيد أو نواتج تسميته . ولهذا السبب لا يصرح بالتسويق للمحاصيل المعاملة إلا إذا كانت المتبقيات في حدود المسموح ( الأمان ) . ويوضح جدول ( ٢ - ٧ ) عناصر أمان المبيد ، وهي تتضمن دراسات التغذية الزمنية على حيوانات التجارب ، والتقدير الكمي لمتبقيات المبيد أو نواتج تسميته في المحصول الغذائي المعامل أو مشتقاته الغذائية . وإذا تم تداول المنتج الزراعي مباشرة أو بعد تصنيعة كغذاء لأي حيوان مزرعى ، مثل الماشية ، فإنه من الضروري تقدير متبقيات المبيد وحدود أمانه في اللحم واللين .

جدول ( ٢ - ٧ ) : المعلومات الأساسية المطلوبة لمعرفة أمان المبيدات الكيميائية والقدرة على تحمل الضرر .

المعلومات المطلوبة	الوسيلة أو المصدر
تعريف المتبقيات	تجارب تحلل وتمثيل المبيدات المشعة
التقدير الكمي للمتبقيات	التحليل الكيميائي للمنتجات الغذائية المعاملة
التقييم التوكسيكولوجي	أ - تجارب معملية بتغذية حيوانات التجارب ب - تقييم الضرر على الإنسان باستخدام : عوامل الأمان التحليل الغذائي

ويمكن حساب تأثير الحد الأقصى النظري للمتبقي (TMRC) Theoretical maximum residue contribution ، وذلك بتحليل متبقيات المبيد في الغذاء مع تقدير الكمية من الغذاء اللازمة للفرد ، ثم تقارن هذه الكمية مع نتائج دراسات مستويات الغذاء لحيوانات التجربة ، والتي تسبب تأثيرات غير واضحة No observable effect . وتضبط أو تصحح مستويات الأمان أو التحمل المفترضة Presumed safe level الناتجة من الدراسات على الحيوانات التجريبية بواسطة عامل الأمان Safety factor ، ومنه تقدر الجرعة اليومية المأخوذة ، والتي يسمح للإنسان بتناولها وقيومها Acceptable daily intake (ADI) ويعتمد القرار التنظيمي لحد الأمان المسموح به على قيمة ADI المستخرجة من دراسات تغذية حيوانات التجارب ، بالمقارنة بقيمة (TMRC) التي يمكن الحصول عليها من دراسات تحليل المتبقيات .

وتبنى جميع دراسات مستوى الأمان على المتبقيات ، مثل إلقاء الضوء على تأثير المتبقيات على نوعية المنتج الغذائي ومدى قبوله أو توافقه . وللمعرفة وجود تأثير عكسي للمبيد على مستوى التذوق يجب إجراء دراسات في جميع مراحل التصنيع الغذائي ، أو عمل دراسات على أي صفات أخرى للمنتج الغذائي . فمثلاً .. يجري العديد من العمليات على زيت بذرة القطن حتى يصبح غذاءً صالحاً للإنسان لا يعمل أي صفات غير مرغوبة ، كما أن بواقي البلور الناتجة من عمليات التصنيع الخاصة بالزيت تستخدم كغذاء بروتيني للمواشي والدواجن ، وفي هذه الحالة يجب تقدير مستوى المتبقيات

في العلف ، بالإضافة إلى درجة قبول وتلوق الحيوانات للغذاء . كما أنه من الضروري قياس المتبقيات وحده الأمان الفرضي *Propose tolerance* للمبيد في اللحم واللبن والبيض ، وكذا معرفة تأثير المتبقيات على مذاق البيض ، ومظهره ، وسلك طبقة القشرة في البيضة .

وتختلف عناصر اختبار مدى قبول المنتج الغذائي من محصول غذائي لأخر ، وعلى ذلك يمكن تصور مدى تأثير متبقيات المبيدات الفطرية على الفمخ ، والتي تؤدي إلى إهدار كميات كبيرة من الدقيق لعدم صلاحيتها في صناعة الخبز ، نظراً لسميتها على الخميرة *Yeast* .

### Elements of residue testing

( ١ ) عناصر اختبار المتبقيات

يمثل قياس متبقيات المبيد في المنتج الغذائي أكبر خطوة في عملية تقدير الحد الآمن للمبيد . ويعبر جدول ( ٢ - ٨ ) عن أهم عناصر هذا الاختبار . ويجب توضيح مصير المبيد في المحصول الغذائي وعلاقته بالزمن لإلقاء الضوء على معاذير المتبقيات المباشرة . كما يجب تتبع مصير نواتج التحلل إذا دعت الحاجة لذلك ، مع إجراء الدراسات الخاصة بها .

جدول ( ٢ - ٨ ) : أهم بيانات الدراسات المتعلقة بكيمياء المتبقيات الخاصة بالمبيد تحت التسجيل .

#### \* طريقة التحليل على المنتج الغذائي .

مباشرة : عند معاملة المنتج الغذائي

غير مباشرة : المتبقى الناتج من التغذية على منتجات الحيوان

#### \* الاختبارات الحقلية :

أ — معدل الاستخدام

ب — تكرار المعاملة

\* تحديد معدل انخفاض المتبقى

\* تقدير أقصى متبقى ممكن تواجده

\* تحديد فترة ماقبل الحصاد

يجب أن تخطط التجارب الحقلية لدراسة المتبقيات ، بحيث تجري معاملة المبيد بالمعدل الموصى به في معاملات متعددة تتناول تأثير أكبر عدد ممكن من مرات الرش . وتؤخذ عينات متجانسة ومثثلة من المحصول بإعدادات وعلى فترات كافية ، بحيث تمثل مدى كاملاً من الظروف البيئية المختلفة . ويفيد تحليل عينات من المحصول وتقدير المخلفات في تحديد فترة ما قبل الحصاد ، وهي تمثل أدنى فترة من الزمن يجب أن تمر بعد المعاملة الأخيرة بالمبيد ، بحيث تكون عندها المتبقيات بأقل مستويات الأمان

وقت الحصاد . وفي هذه الحالة يجب أن يكتب على غلاف العبوة العبارة التالية : « يجب عدم جمع المحصول قبل مرور .... يوم من المعاملة » . ويلزم تحديد متبقى المبيد باستخدام طريقة التحليل الدقيقة والمتخصصة ، بحيث يمكن قياس مستوى المتبقى إلى أقل من جزء واحد في المليون . كما يلزم فصل المنتجات الطبيعية القابلة للإستخراج من المواد النباتية وأنسجة الحيوان والبن ، حتى يمكن تحليل متبقيات المبيدات بدقة كاملة .

#### ( ب ) أمثلة لتقييم حدود التحمل أو الأمان المقترحة

#### Examples of evaluation of proposed tolerance

من المفيد اختيار مثال متخصص لفهم خطوات تقييم حدود الأمان لمبيد حديث نمري معاملة على البطاطس لمكافحة آفة حشرية ما . ونفترض هنا أن الدراسات الخاصة بالمتبقيات ، والتي تتضمن تحليل البطاطس بعد المعاملة الحقلية بالمبيد توضح أن أقصى متبق ناتج من استخدام المبيد هو جزء واحد في المليون . كما نفترض أن هذا المستوى جزء واحد في المليون يتساوى مع مستوى الأمان الذي يمثل متبقى المبيد الناتج بعد المعاملات الزراعية الجيدة ( جزء واحد في المليون = ١ ملليجرام من متبقى المبيد/كيلوجرام من البطاطس ) . ومن المعروف أن البطاطس تمثل ٧٪ من الغذاء النموذجي للشعب الأمريكي . كما أن متوسط وزن الفرد العادي يساوى ٦٠ كيلوجراماً ، ويستهلك حوالى ١,٥ كجم من الغذاء يومياً ، أى أن أقصى مستوى نظرى لتناول متبقى المبيد الموجود بالبطاطس يمكن أن يمثل على النحو التالى :

١ ملليجرام/كجم	$\times ٠,٠٧$	$\times ١,٥$ كجم/يومياً	$= ١,٠٥$ ملليجرام/يومياً
مستوى المتبقى	نسبة تناول	معدل الغذاء	أقصى مستوى نظرى
في البطاطس	البطاطس يومياً	اليومى	لتناول متبقى المبيد

توضح هذه الحسابات السابقة الحد الأعلى لمتبقى المبيد Upper limit of pesticide residue الذى يمكن أن يتناوله الشخص يومياً .

ولاستكمال تقييم الحد الآمن للمبيد ، فإنه من الأهمية بمكان معرفة مستوى متبقى المبيد الذى يمكن اعتباره آمناً لى غذاء الإنسان ، مع افتراض أن المستوى المؤثر غير الملحوظ No observable effect ( NOEL ) level أو التقلية الزمنيةحوالى ٢ جزءاً من المبيد لكل مليون جزء من الغذاء ، وأن الفأر هو الحيوان التجريبى . وبالنسبة للفأر فمن المعروف أن ٢٠ جزءاً في المليون مع الغذاء تساوى ١ ملليجرام من المبيد/كجم من وزن الجسم/يومياً . وعند حساب كمية المبيد الممكن قبولها يومياً ( ADI ) للإنسان ، تلزم المعاملة بحوالى ١٠٠ ضعف عامل الأمان إلى قيمة ( NOEL ) ، وذلك فى دراسة التغذية خلال فترة حياة الحيوان . ويمكن حساب عامل الأمان بقياس الاختلافات فى الحساسية بين الأفراد . وبين النوع . فعند المعاملة بقيمة عامل الأمان لمستوى ١ ملليجرام/كجم/يومياً للفأر يمكن حساب ( ADI ) للإنسان ، وهو عبارة عن ٠,٠١ ملليجرام/كجم/يومياً ، ويصل أقصى مستوى يتعرض له شخص وزنه حوالى ٦٠ كيلوجراماً حوالى ٠,٦ ملليجرام/مبيد/يومياً .

وإذا كانت البطاطس تتضمن نظرياً ٠,١٠٥ ملليجرام/ يومياً ، بالمقارنة بأقصى كمية من المبيد يمكن أن يتعرض لها الإنسان يومياً ، وهي ٠,٦٠ ملليجرام/ يومياً ، فإن المبيد المستخدم يمكن قبوله .

يجب أن يؤخذ في الاعتبار عند تطبيق المثال السابق احتمال استخدام المبيد على محاصيل أخرى خلاف البطاطس . ولذا تلزم معرفة حدود الأمان ، وتكرار تقييم عمليات حدود الأمان لكل محصول يحتمل تواجد متبقيات المبيد به . ونفترض نظرياً أن المبيد المستخدم في مثالا السابق سوف يكرر استخدامه على القطن وبعض أصناف الخضروات ، مثل فول الصويا . ومن المعروف أن بذور القطن تقدم كغذاء للمواشي والدواجن ، ولذا تجب معرفة متبقيات في اللحم واللبن والبيض الناتج من الدواجن .

ويوضح جدول ( ٢ - ٩ ) تفاصيل تحليل المتبقيات المقترحة عند استخدام المبيد على محاصيل متعددة . ونجب ملاحظة أن التراكم اليومي لمتبقيات المبيد الممكن تناوله ، والناجمة من جميع الاستخدامات المقترحة للمنتج الغذائي هو ٠,٢٢٢ ملليجرام/ يومياً ، وأن تحليل نتائج السمية تؤكد أن أقصى كمية مسموح بقبولها يومياً ، هي ٠,٦ ملليجرام يومياً ، وعليه فإن جميع حدود الأمان المقترحة يمكن قبولها ، كما يمكن استخدام المبيد لجميع المحاصيل المقترحة ، طالما أن خطوات التسجيل تم تخطيطها بنجاح .

جدول ( ٢ - ٩ ) تفاصيل تحليل المتبقيات المقترحة عند استخدام المبيد على محاصيل متعددة

المنتج الغذائي	نسبته في الغذاء (%)	معدل تناوله يومياً (جم) (جزء في المليون)	معدل تناوله الحد الآمن (جزء في المليون)	معدل التعرض للمتبقيات في الغذاء اليومي (ملليجرام)	معدل تناوله (ملليجرام)
البطاطس	٠,٧	١٠٥,٠	١,٠	٠,١٠٥	٠,١٠٥
زيت بذرة القطن	٢,٢٩	٣٤,٤	٠,٥	٠,١٧	٠,١٢٢
اللحم والدواجن	١١,٤٧	١٧٢,٠	٠,٥	٠,٠٩	٠,١٥١
القطن - الكرب	٣,٦١	٥٤,١٥	١,٠	٠,٥٤	٠,٢٠٥
الحس - الذرة					
البيض	٣,٠٠	٤٥,٠	٠,٥	٠,٠٢	٠,٢٠٧
فول الصويا - الفول	١,٠٠	١٥,٠	١,٠	٠,١٥	٠,٢٢٢
السوداني					



## Labelling requirements

## ٥ - بيانات غلاف العبوة

تخضع هذه البيانات للقوانين المحددة للتسجيل والتعامل في الميادين ، وتتضمن الآتي :

- الاسم التجارى والكيميائى والشائع إذا وجد .
- اسم وعنوان الشركة المنتجة والمسجل باسمها المركب .
- المحتويات الصافية في المنتج النهائي ( وزن/ وزن ) . ويجب أنه يكون مجموعها ١٠٠٪ .
- رقم تسجيل المركب .
- رقم الإنتاج في الشركة المنتجة .
- مواصفات المادة الفعالة .
- علامات وبيانات التحذير ، والاحتياطات عند التطبيق الميداني .
- التعليمات الخاصة بكيفية الاستخدام .
- اتجاهات استخدام المركب ( عامة أو مقيدة ) .

وهذه البيانات يجب أن تذكر بطريقة واضحة وظاهرة ، وتكتب بحروف كبيرة . ويفيد استخدام الألوان المختلفة ، خاصة مع علامات التحذير والخطر ، كما تكتب بلغة البلد التي يستخدم فيها المبيد . ويجب أن تلتصق الورقة المحتوية على البيانات في مكان الصدرة من العبوة . ويستحسن أن توضع كذلك على وسائل النقل والمخازن الثابتة والمتحركة . وهناك عقوبات صارمة قد تصل لحد إيقاف التسجيل والتصرع باستخدام المركب إذا كانت البيانات الموجودة مضللة ، أو موجودة بصورة غير لائقة متعمدة . وفي حالة عدم وجود اسم شائع للمركب يكتفى بالاسم الكيميائى والتجارى في حالة الموافقة عليهما ، ولايصح أن يكتب أن نسبة أى محتوى في المنتج النهائي تتراوح بين كذا وكذا ( ٢٢ — ٢٥٪ مثلاً ) ، بل تكون محددة برقم ونسبة واحدة فقط . وقد تكون وزن/ وزن/ أو وزن/ حجم ، والأولى أفضل . وفي حالة المركبات التي تتدهور بعد فترة معينة من التخزين ، ويتغير تركيبها الكيميائى ( تكوين المشابهات .. ) يجب أن يكتب على العبوة عبارة : لاتباع أو تستعمل بعد اليوم كذا من من شهر كذا سنة كذا . وفي بعض الأحوال يتطلب الأمر كتابة بعض المعلومات المختصرة عن المواد الحاملة الموجودة في التحضير .

والعلامات التحذيرية والاحتياطات لها أساس متعارف عليه بناء على الدراسات الخاصة بالسمية والخطر على الأطفال والبيئة . وهذه تقسم إلى قسمين : الأولى توضع في واجهة العبوة ، بحيث تكون ظاهرة . والثانية توضع في أى مكان آخر . والعلامات التي توضع في الواجهة تتوقف على

درجة السمية Toxicity category ، كما هو واضح في الجدول التالي تبعا لمعايير الضرر عن طريق الفم Ural أو الإستشراق Inhalation ، أو الجلد Dermal ، أو التأثير على العين وحساسية الجلد .. وهناك ثلاثة أنواع من العلامات والتحذيرات كما يلي :

(أ) كلمة واحدة تحذر من الضرر الذي يحدثه المركب على الإنسان البالغ ، وهي تختلف باختلاف معيار التسمم ودرجته Toxicity category جدول ( ٢ - ١٠ ) .

ففي الدرجة الأولى تكتب كلمة خطر Danger ، وكذلك كلمة سم Poison .

وفي الدرجة الثانية تكتب كلمة تحذير Warning مع جميع المبيدات .

وفي الدرجتين الثالثة والرابعة من التسمم تكتب كلمة احتراش Caution .

(ب) تحذيرات للأطفال ، حيث يجب أن تكتب على واجهة جميع المبيدات وبدون استثناء يجب أن يوضع بعيداً عن متناول الأطفال Keep out of reach of children .

(ج) التعليمات الخاصة عند التطبيق العملي ، خاصة في حالة المركبات ذات الدرجة الأولى من السمية . يجب أن توضع على واجهة العبوة ، وهي تشمل الإسعافات الأولية وغيرها من البيانات . وهذه قد يسمح بوضعها في مكان آخر خلاف الواجهة ، وبشرط أن توضع علامة ملاصقة لكلمة سم Poison ، مثل : انظر خلفه

جدول ( ٢ - ١٠ ) : ملخص العرود وفترة السية للسيد .

ملامح العرود	درجات السبعة الأولى	الثانية	الثالثة	الرابعة
الجرعة القصية الثالثة بالمسم	٥٠ ملليجرام أو أكثر/كجم	٥٠ - ٥٠٠ ملليجرام	٥٠٠ - ٥٠٠٠ ملليجرام/كجم أكثر من ٥٠٠٠ ملليجرام/كجم	
التركيز الصغرى القاتل عن طريق الاستنشاق	٢ ملليجرام أو أكثر / لتر	٢ ملليجرام / لتر	٢٠ ملليجرام / لتر	أكثر من ٢٠ ملليجرام /لتر
الجرعة القصية الثالثة بالمجلس	٢٠٠ ملليجرام أو أكثر/ كجم	٢٠٠ - ٢٠٠٠ ملليجرام / كجم	٢٠٠٠ - ٢٠٠٠٠ ملليجرام / كجم	أكثر من ٢٠٠٠٠ ملليجرام / كجم
التأثير على العين	يحدث تأكل في العين ، وتلف القرنية ، ولا يمكن شفاؤها بعد ذلك خلال سبعة أيام	تتلف القرنية ، ولكنها تشفى لا يضر بالقرنية ، وتحدث هياج خلال أسبوع . ويستمر هياج العين لمدة سبعة أيام	يحدث هياجاً متوسطاً .	لا يسبب هياجاً
التأثير على الجلد	يسبب تأكل الجلد	يحدث هياجاً شديداً خلال ٧٢ ساعة	يحدث هياجاً متوسطاً خلال ٧٢ ساعة .	يحدث هياجاً خفيفاً خلال ٧٢ ساعة
التحذيرات	عطر - سام	تعليمات يجب أن يوضع بعيداً عن متناول الأطفال	احترس	احترس

ولقد حدد القانون الأمريكي كذلك حجم الواجهة التي تلتصق على العبوة وبها التحذيرات ، وهي تتراوح من ٥ - ٣٠ بوصة مربعة أو أكبر . وحددت الكلمات من حيث العدد في هذه المساحة . وأى مخالفة لهذه التعليمات تعنى عدم التصريح باستخدام وتدأول المستحضر التهاى .

وبالنسبة للاحتياطات المطلوب اتخاذها ، فقد حددت بناء على درجة سمية المركب بالنسبة للتسمم عن طريق الفم ، أو الاستنشاق ، أو الجلد ، والتأثيرات الضارة على العين والجلد عند ملامسة المبيد عرضيا كما يتضح من جدول ( ٢ - ١١ ) .

### التعليمات الخاصة عندما تكون للمركب تأثيرات ضارة في البيئة

#### Environmental hazards

١ - إذا كان المركب يستخدم خارج المبنى Out door Use ويحتوى على مادة فعالة سميها الحادة عن طريق الفم عالية ج ق . ٥ = ١٠٠ ملليجرام/ كجم أو أقل تكتب العبارة « هذا المبيد سام للحياة البرية » Toxic to wildlife .

٢ - إذا كان يستخدم خارج المبنى وبه مادة فعالة عالية السمية على السمك ، حيث ت ق . ٥ = جزء واحد في المليون أو أقل تكتب العبارة « هذا المبيد سام للسمك » Toxic to Fish .

٣ - إذا كان يستخدم خارج المبنى وبه مادة فعالة عالية السمية على الطيور ، حيث ج ق . ٥ = ١٠٠ ملليجرام/ كجم أو أقل تكتب العبارة « هذا المبيد سام للحياة البرية » Toxic to wild life .

٤ - إذا ثبت من التطبيق الميدانى أن المركب قاتل للطيور والسمك أو الثدييات تكتب العبارة التالية . « هذا المبيد شديد السمية على الحياة البرية ( السمك ) » Extremely toxic to Wild life ( fish )

٥ - إذا كان المركب يستخدم لمعاملة المجموع الخضرى للمحاصيل المختلفة والغابات والأشجار ، أو في أماكن تولد البعوض ، وكانت للمركب تأثيرات ضارة على الحشرات التي تساعد على التلقيح تجب كتابة تحذير بعدم تعريض هذه الحشرات للمبيد .

٦ - في حالة ما إذا كان المركب يستخدم خارج المبنى — فيما عدا القنوات المائية — تجب كتابة التحذير الآتى : « يجب أن يظل المركب بعيداً عن البحيرات والقنوات المائية وتيارات الماء الجارى ، ويجب عدم غسل الأواني والأجهزة الملوثة بالمبيد فيها ، ويجب عدم إلقاء الكميات الثقيلة من محاليل الرش فيها » .

#### Physical and Chemical hazards

#### الأخطار الطبيعية والكيميائية

يقصد بها التحذيرات الخاصة بالاشتعال Flammability والانفجار Explosive كما يوضحها جدول ( ٢ - ١٢ )

جدول ( ٢ - ١١ ) : الاحتمالات والتعليقات بناء على درجة السمية للمبيد .

درجة السمية	الاحتمالات والتعليقات بناء على درجة السمية للمبيد
التأثيرات للموضعية الضارة على الجلد والعين	التسمم عن طريق الفم أو الاستنشاق أو الجلد
<p>الأسوأ (١) المركب قاتل ( سام ) إذا دخل عن طريق الفم ( أو عن طريق الاستنشاق أو امتص خلال الجلد ) . لا تستنشق أبخرة المركب ( مسحوق ) التعفير أو جسيمات الرش . لا تجعل المركب يلامس العين أو الجلد أو الملابس ( تكتب تعليمات الإسعافات الأولية )</p> <p>يسبب التآكل Corrosive ، حيث يضر بالعين والجلد بشدة ، أو يحدث هياجاً فقط . لا تجعل المركب يلامس العين أو الجلد أو الملابس . يجب ارتداء الأقنعة والقفازات الواقية عند الاستخدام والتداول . والمركب قاتل إذا دخل عن طريق الفم ( تجنب كتابة تعليمات الإسعافات الأولية )</p>	<p>شديد السمية « جديداً »</p> <p>قد تحدث القتل إذا دخل المركب عن طريق الفم ، ( أو عن طريق الاستنشاق ، أو امتص خلال الجلد ) . لا تستنشق أبخرة المركب ( مسحوق ) التعفير أو جسيمات الرش . لا تجعل المركب يلامس العين أو الجلد أو الملابس ( تكتب تعليمات الإسعافات الأولية )</p>
<p>الثانية (٢) المركب يهاج العين والجلد . لا تجعل المركب يلامس العين والجلد أو الملابس . يحدث ضرراً إذا دخل عن طريق الفم ( تجنب كتابة تعليمات الإسعافات الأولية )</p> <p>قد تحدث القتل إذا دخل المركب عن طريق الفم ، ( أو عن طريق الاستنشاق ، أو امتص خلال الجلد ) . لا تستنشق أبخرة المركب ( مسحوق ) التعفير أو جسيمات الرش . لا تجعل المركب يلامس العين ، أو الجلد ، أو الملابس ( تجنب كتابة تعليمات الإسعافات الأولية )</p>	<p>شديد السمية «</p> <p>قد تحدث القتل إذا تم بلع المركب ( أو دخل عن طريق الاستنشاق ، أو امتص خلال الجلد ) . يجب تجنب استنشاق أبخرة المركب ( مسحوق ) التعفير أو جسيمات الرش (الأعين يجب تجنب ملامسة المركب للجلد أو الأعين أو الملابس ( تجنب كتابة تعليمات الإسعافات الأولية ) .</p>
<p>الثالثة (٣) يجب تجنب ملامسة المركب الجلد والأعين أو الملابس . وإذا حدث ذلك يجب غسل العين في الحال بكمية كبيرة من الماء و تجنب استشارة الطبيب إذا استمر هياج</p> <p>تحدث أضراراً إذا تم بلع المركب ( أو دخل عن طريق الاستنشاق ، أو امتص خلال الجلد ) . يجب تجنب استنشاق أبخرة المركب ( مسحوق ) التعفير أو جسيمات الرش (الأعين يجب تجنب ملامسة المركب للجلد أو الأعين أو الملابس ( تجنب كتابة تعليمات الإسعافات الأولية ) .</p>	<p>متوسط السمية «</p> <p>تحدث أضراراً إذا تم بلع المركب ( أو دخل عن طريق الاستنشاق ، أو امتص خلال الجلد ) . يجب تجنب استنشاق أبخرة المركب ( مسحوق ) التعفير أو جسيمات الرش (الأعين يجب تجنب ملامسة المركب للجلد أو الأعين أو الملابس ( تجنب كتابة تعليمات الإسعافات الأولية ) .</p>
لا توجد ضرورة لاتخاذ أية احتياطات	لا توجد ضرورة لاتخاذ أية احتياطات
الرابعة (٤) « مأمون الاستعمال »	

جدول ( ٢ - ١٢ ) : التحذيرات الخاصة بالاشتعال والانفجار لمبوات الميد .

### الاحتياطات المطلوبة والتعليمات

درجة الوميض Flash Point

#### ( ١ ) المبوات الموجودة فيما الميد تحت ضغط

درجة الوميض ٢٠ فهرنهايت أو أقل  
أو يوجد ووميض مرتد عند فتح أى  
صمام .  
شديد الاشتعال . المحتويات موجودة تحت ضغط  
يجب الاحتفاظ بالمبوات بعيداً عن النار والشرارة  
الكهربية والسطوح الساخنة . تجنب إحداث ثقب  
ل المبوات أو الضغط عليها . تعرض المبوات  
لدرجة أعلى من ١٣ فهرنهايت قد يسبب الانفجار .

درجة الوميض أعلى من ٢٠ فهرنهايت  
وأقل من ٨٠ أو إذا امتد اللهب  
لمسافة أكثر من ١٨ بوصة إذا حدث  
على بعد ٦ بوصات من مكان الاشتعال  
قابل للاشتعال . المحتويات موجودة تحت ضغط —  
يحفظ بعيداً عن الحرارة أو الشرارة أو اللهب المباشر .  
يجب تجنب إحداث ثقب أو الضغط على المبوات .  
التعرض لدرجة أعلى من ١٣٠ فهرنهايت يسبب  
الانفجار .

كل المبوات الموجودة تحت ضغط  
المحتويات تحت ضغط — لا يجب استعمالها أو تخزينها  
بالقرب من الحرارة أو اللهب المباشر ، كما لا يجب إحداث  
ثقب أو الضغط على المبوات — التعرض لأكثر من ١٣٠  
قد يحدث انفجارات

#### ( ب ) المبوات غير المضغوطة المحتويات

٢٠ فهرنهايت أو أقل  
شديدة الاشتعال — تحفظ بعيداً عن النار أو الشرارة  
الكهربية أو السطوح الساخنة .

أعلى من ٢٠ فهرنهايت ، ولا تزيد عن  
٨٠ فهرنهايت  
قابل للاشتعال — يحفظ بعيداً عن الحرارة واللب  
المباشر .

أعلى من ٨٠ فهرنهايت ، ولا تزيد عن  
١٥٠ فهرنهايت  
لا يجب استعمال المركب أو تخزينه بالقرب من أى مصدر  
حرارى أو لب مباشر

#### Directions for Use

#### رابعاً : التعليمات الخاصة بالاستخدام

يجب أن تكتب بطريقة واضحة وكافية ومفهومة للقائمين بالتطبيق الميدان ، سواء أكانوا عمالاً أم

مشرفين ، حتى يمكن تجنب حدوث أضرار لا مبرر لها . وليس هناك مكان معين على العبوة لوضع هذه التعليمات . وقد تلتصق على العبوة الأصلية أو العلبة الخارجية الموجود بها المبيد ، وقد تزود العلبة بورقة منفصلة ، كما في حالة الأدوية . وهنا تجب الإشارة لذلك مثال : « انظر التعليمات في النشرة المرفقة » . وهناك حالات لا تحتم كتابة هذه التعليمات ، كما في المواد الوسيطة التي تدخل في صناعة المبيدات ، والتي لن تتداول بواسطة العامة أو في حالة المبيدات التي يقتصر التعامل بها بواسطة الأطباء البيطريين أو البشريين أو الصيدليات . وهنا يجب النص على ذلك في الملصق الموجود على العبوة « يستخدم فقط بواسطة الطبيب » . وهذا يحدث في الأدوية ، أو في حالة مصانع تجهيز المادة الفعالة لتصبح في صورة قابلة للتداول Formulators لأنها تزود فعلاً بكل المعلومات الخاصة عن تركيب وصفات وسمية المركب ، وقبوع استخدامه ، وفعاليتيه ، وسلوكه .

والتعليمات اللازم كتابتها في هذا المجال يمكن إيجازها في النقاط التالية :

- ١ - رقم القانون الذي تخضع له المادة المتداولة في مجال مكافحة الآفات .
- ٢ - مكان المعاملة ، سواء على النباتات أم الحيوانات ، أم السطوح المعاملة .
- ٣ - الآفة أو الآفات المستهدف مكافحتها على المكان المحدد في (٢) .
- ٤ - الجرعة الخاصة بالآفة المحددة على المكان المحدد .
- ٥ - طريقة المعاملة التي تشمل تعليمات ومعدلات التخفيف والأجهزة المناسبة .
- ٦ - عدد مرات المعاملة والفترة بين المعاملات ، دون الإضرار بالبيئة .
- ٧ - طريقة وظروف التخزين ، وكيفية التخلص من العبوات الفارغة . وهذه توضع تحت عنوان «Storage and disposal» .
- ٨ - الاحتياطات الواجب اتخاذها لتجنب حدوث أية تأثيرات جانبية ضارة مثل :
  - تحديد الفترة المعاملة والحصاد والتسويق .
  - تأثير المعاملة على المحصول التالي .
  - تحذير بعدم استخدام المركب على نباتات معينة أو حيوانات معينة .
  - في بعض المبيدات يشترط أن يستخدم المبيد تحت إشراف دقيق من الفنيين المؤهلين .
  - إذا كان المركب يستخدم تحت ظروف مقيدة أحياناً ، وبدون تقيد ( عام ) في أحيان أخرى يجب عمل ملصقات لكل حالة على حدة ، وتوضع منفصلة عن بعضها ، وتسوق على أنهما مركبات مستقلة ، ولكل واحدة رقم تسجيل خاص بها ، إلا إذا كان المركب يستخدم في الحالتين العامة والمقيدة .

وأى قانون لتداول المبيدات لابد أن يتناول كيفية التخلص من الكميات المتبقية التي لا يمكن استخدامها مرة أخرى في أى برنامج للمكافحة ، وهو ما يطلق عليه : Disposal of Pesticides ، وهي

تشمل المواد العضوية والمعدنية .. فلكل منها أسلوب معين للتخلص منها يمكن إيجازه فيما يلي :

( أ ) المواد العضوية فيما عدا تلك المضمرة على الزيت ، أو الرصاص ، أو الكاديوم ، أو مركبات الزرنيخ ، ويمكن التخلص منها

١ - بتحويلها إلى رماد ، أى الحرق فى أماكن معدة خصيصاً لحرق المبيدات ، ويتم ذلك فى درجات حرارة مرتفعة أو منخفضة بما يتلاءم مع المدة المطلوبة لتكسير المركبات وعلاقة ذلك بالمناطق السكنية المحيطة بمكان الحريق ، بحيث لا تضر نواتج الحريق أو الانبعاث بالبيئة المحيطة كما تحددتها القوانين المعمول بها فيما يتعلق بتلوث الهواء والماء والتربة .

٢ - إذا لم تكن أفران الحريق متوفرة يمكن دفن المبيدات المتبقية فى الأرض ، وتوضع علامات تحذيرية حولها .

٣ - قد تستخدم بعض الطرق الكيميائية للتخلص من المبيدات عن طريق تحويلها إلى صورة أخرى لا تضر بالبيئة . وللأسف الشديد لا توجد طرق تغطى جميع أقسام المبيدات ، لذلك تجب استشارة الهيئات المعنية بهذا قبل استخدام أى منها .

٤ - إذا لم تكن أفران الحريق متوفرة ، وكانت هناك صعوبات فى عمل مدافن للمبيدات يمكن تخزينها تحت ظروف معينة ، مع اتخاذ الاحتياطات الضرورية من حيث نشوب الحرائق والتسمم ، حتى توجد الوسيلة المناسبة للتخلص من المبيدات .

٥ - وتعتبر طريقة دفن المبيدات فى التربة فى متنى الحفطورة ، خاصة إذا كان مستوى الماء الأرضى قريباً من سطح التربة ، وبذلك تخلق مشكلة تلوث للبيئة يصعب التغلب عليها على المدى البعيد ، خاصة فى مناطق الآبار .

( ب ) المواد المعدنية العضوية ، فيما عدا المضمرة على الزيت ، أو الرصاص ، أو الكاديوم

١ - بإحدى الطرق الطبيعية أو الكيميائية لفصل المعادن الثقيلة عن الجزء العضوى الأيدروكربونى ، ثم بعد ذلك تحرق فى الفرن المعد خصيصاً لهذا الغرض .

٢ - وإذا لم تتوفر الطرق الموجودة فى البند الأول تدفن المبيدات فى الأرض بأسلوب خاص .

٣ - وتستخدم الطرق الكيميائية المناسبة بما لا يضر بالبيئة .

٤ - وإذا لم تتوفر الطرق السابقة تخزن المبيدات حتى يمكن التخلص منها .

( ج ) المواد المضمرة على الزيت المضمرة أو الرصاص أو الكاديوم والزرنيخ ، وكذلك المبيدات غير العضوية يمكن التخلص منها عن طريق

١ - تحويلها بالطرق الكيميائية إلى صورة غير ضارة ، وإزالة المعادن الثقيلة . وإذا لم تتوفر هذه الطرق يجب اللجوء إلى .



٢ - تغليف المركبات وتجهيزها في صورة كبسولات ، ثم تدفن في التربة . وإذا لم تتوفر الطرق السابقة تخزن بصفة مؤقتة حتى يتوفر أسلوب ملائم للتخلص من هذه المبيدات .

وهناك قواعد تنظم التخلص من عبوات المبيدات التي تنقسم بالتالى إلى ثلاث مجموعات :

**المجموعة الأولى :** وهى العبوات القابلة للاشتعال ، والمحترقة على المبيدات العضوية أو العضوية المعدنية ، فيما عدا الزئبق العضوى ، أو الرصاص ، أو الكاديوم ، أو المركبات الزرنيخية يجب أن يتخلص منها بالحرق فى أفران خاصة ، أو تدفن فى التربة . وفى حالات خاصة يسمح للزراع بإجراء هذه العملية فى الحقول المكشوفة .

**المجموعة الثانية :** وتشمل العبوات غير القابلة للاشتعال ، وهذه يمكن غسلها ثلاث مرات ، ويمكن إعادة استخدامها مرة أخرى فى مصانع المبيدات .

**المجموعة الثالثة :** وتشمل العبوات ، سواء القابلة ، أم غير القابلة للاشتعال ، ولكنها تحتوى على الزئبق العضوى ، أو الرصاص ، أو الكاديوم ، أو الزرنيخ ، أو المبيدات غير العضوية . ويمكن التخلص منها بدفنها فى مدافن خاصة بتعليمات خاصة .

وللأسف الشديد ليست هناك عملية لتنظيم التخلص من المبيدات المتبقية أو عبواتها فى البلاد الفقيرة والنامية . وبما يزيد من خطورة المشكلة أن عبوات المبيدات ، خاصة البراميل سعة ٢٠٠ لتر ، والصفائح سعة ٢٠ - ٢٥ لتراً ، تستخدم كخزانات للمياه فى الريف المصرى ، بل حتى فى المدن مما يؤدى إلى حدوث أضرار على المدى البعيد . ونفس الحال فى عبوات البويات والكيميائيات المختلفة . ولا يجب أن ننسى ما حدث من المركبات التى تستخدم فى صناعة البلاستيك ، خاصة مركبات الأورثو كريسول ، عندما استخدم الناس العبوات الفارغة التى كانت محتوية عليها ، وما ترتب على ذلك من حدوث ظاهرة التسمم العصبى المتأخر .

وتخزين المبيدات Storage يجب أن يتم بأسلوب لا يضر بالبيئة ، وبما لا يؤثر على كفاءة المبيد نفسه إذا كان سيعاد استخدامه مرة أخرى ، وهو ما يعرف بالتخزين المؤقت ، وذلك فى مخازن مجهزة جيداً فى أماكن معزولة بعيدة عن مصادر المياه الخاصة بالشرب أو الرى ، وبعيدة عن المواد الغذائية ، ولا يسمح بدخول غير المسؤولين ، وكذلك تكون بعيدة عن احتمال غمرها بالماء أو تسرب المبيدات للمناطق المجاورة . ولا بد من توفر الإمكانات الخاصة بإطفاء الحرائق ، وتكون المخازن محمكة القلق على الدوام ، ومزودة بالعلامات التحذيرية على المبنى من الخارج ، وعلى الحجرات والأسوار ، وكذلك يكتب على كل ما يستخدم فى هذه المخازن عبارة « ملوثة بالمبيدات » . ويجب تخزين كل نوع من المبيدات على حدة منفصلاً عن المبيدات الأخرى ، ولكل منها طريقة خاصة للتداول والتخلص منها ( الإعدام ) كما سبق القول ، ويجب إجراء فحص دورى على العبوات أثناء التخزين للكشف عن حدوث وتآكل أو تسرب للمبيدات ، لذلك يجب أن تزود المخازن بعبوات فارغة كبيرة

توضع فيها العبوات الصغيرة المحتوية على المبيدات ، والتي تأكلت جذرائها ، كما يجب أن تزود المخازن بمواد ماصة ، مثل : الصلصال ، أو الجير ، أو هيوكلوريت الصوديوم لا استخدامها في حالات الطوارئ الناتجة عن التسرب .

وأثناء التخزين تتخذ بعض الاحتياطات الخاصة بالأمان Safety Precautions ، مثل :

- ١ - تجنب حدوث الكوارث الناتجة عن التسرب
- ٢ - تجنب التداول غير الواعي للمبيدات
- ٣ - عدم السماح بدخول غير المسؤولين إلى المخزن
- ٤ - تجنب تخزين المبيدات بالقرب من المواد الغذائية
- ٥ - فحص جميع العبوات قبل مغادرة المخزن
- ٦ - عدم تناول الطعام أو الشرب أو التدخين في مكان التخزين
- ٧ - لبس القفازات عند تداول المبيدات
- ٨ - عدم وضع الأيدي الملوثة على الأعين أو الفم أثناء العمل
- ٩ - غسل الأيدي قبل الأكل أو التدخين
- ١٠ - الكشف الطبي الدوري على الأشخاص الذين يتعاملون مع المبيدات الفوسفورية ، أو الكاربامات المحتوية على مجموعة الـ « ن - ألكيل » ، خاصة تقدير مستوى إنزيم الأسيتايل كولين إستريز ،
- ١١ - ارتداء الملابس الواقية التي تحمي الإنسان من تلوث الجلد والاستنشاق .
- ١٢ - اتخاذ الاحتياطات الخاصة بمكافحة نيران الحرائق .

### خامسا : قانون تداول المبيدات المصري

ويتضمن قانون تداول المبيدات البيانات الخاصة عن حد المبيد المسموح بتواجده في المواد الغذائية نباتية « خضروات - فواكه وغيرها » ، وكذلك الحيوانية « اللحوم - البيض - منتجات ألبان ... وغيرها » وهي ما يعرف بالـ Tolerance level وهذه الحدود تختلف من مبيد لآخر ، ومن د آخر ، تبعا للظروف البيئية السائدة . وللأسف مرة أخرى لا توجد مثل هذه الدراسات في بلاد الفقيرة والنامية ، لأنها باهظة التكاليف ، وتعتمد هذه النول على المستويات الموجودة في « انين الأمريكية أو البريطانية أو اليابانية . وهناك بعض الكيميكاليات والمبيدات التي لا يسمح

تداولها إلا إذا كانت المخلفات في حدود المسموح به ، تبعاً للقوانين المعمول بها . وهناك مجموعة أخرى معفاة من هذا الشرط ، مثل : الإليثرين ، والأمونيا ، وثاني كبريتور الكربون ، والإيثيلين ثنائي الكلور ، وغيرها . والقسم الأول يشمل جميع أنواع المبيدات الحشرية ، والفطرية ، والأكاروسية ، والفيماطودية ، ومبيدات الحشائش وغيرها . وتقاس كمية المخلفات المسموح بتداولها في المواد الغذائية بالجزء في المليون (ppm) . وفي بعض المركبات الشديدة السمية بالجزء في البليون (ppb) . وكلما قلت الكمية المسموح بها أضاف ذلك قيوداً جديدة في الحصول على مبيدات جديدة ، وكذا إيقاف استخدام بعض المبيدات المتداولة .

ويمكن إنجاز أهم بنود قانون تداول المبيدات المصرى الذى صدر عام ١٩٦٧ تحت رقم ٥٠ في النقاط التالية :

- ١ - تستورد جميع أنواع المبيدات بواسطة الشركات الوطنية تبعاً لتعليمات وزارة الزراعة . ولا بد أن تكون من ضمن المبيدات الموصى بها للاستخدام في مصر .
- ٢ - تسويق المبيدات يكون من خلال بنك الائتمان والتعاون الزراعى . ويسمح للشركات الوطنية المرخص لها بالتجار في المبيدات ، مثل : الكبريت ، والزيوت المعدنية ، وبعض مبيدات الحشائش غير الهرمونية ، والمركبات المحتوية على النحاس والزنك ، وبعض المبيدات المأمونة الاستعمال .
- ٣ - يجب أن تبعاً المبيدات في عبواتها الأصلية ، مع إمكانية وضع التعليمات المناسبة ، خاصة مايتعلق بالسمية ، والاستعمال ، والإسعافات الأولية ... إلخ .
- ٤ - تكون وزارة الزراعة مسؤولة عن إصدار التعليمات الخاصة بالحماية من أخطار التسمم . ويجب أن تكون هذه التعليمات في متناول الجميع ، حيث تشر سنوياً في الكتاب الذى تصدره الوزارة عن التوصيات الخاصة بالمبيدات ومكافحة الآفات ، والذى يوزع على الزراع ، ومكاتب مكافحة والإرشاد والجمعيات الزراعية .
- ٥ - ولقد صدر القانون رقم ٤٨ لسنة ١٩٧٧ ، وكان ثمة التعاون بين وزارتي الزراعة والصحة المصريتين يتناول كل الجوانب الخاصة بالأمان عند تداول أو استخدام المبيدات ، وطبقاً لهذا القانون تم تكوين لجنة في كل محافظة ، أعضاؤها متخصصون في مجال المبيدات من وزارتي الزراعة والصحة وأعضاء من هيئة الطب البيطرى . ومهمة هذه اللجنة التنسيق بين الوزارتين فيما يتعلق بتنفيذ القانون في جميع أنحاء المحافظة حتى مستوى القرية ، كما يقوم كل في موقعه بإبلاغ الأطباء البشرين والبيطريين عن أنواع المبيدات ، ومواعيد وأماكن استخدامها ، وكذلك تسجيل حالات التسمم في الإنسان والحيوان ، وتحديد مدى الضرر .

ومرفق مع القانون التعليمات الآتية :

( أ ) التعليمات الخاصة بالحماية من التسمم في عمال الرش والمشرفين على عملية المكافحة ، متضمنة نوع الملابس الواقية ومواصفاتها ، وطرق تداول مركبات المبيدات وعبواتها ، وأجهزة التطبيق ، والتوصيات الخاصة بسلوك العمال ، مثل عدم الأكل أو الشرب أو التدخين أثناء العملية ، وتغيير الملابس ، والاختزال بعد العملية ، وكذلك العلامات التي توضح أماكن الرش ، وأنسب طريقة لتخزين المبيدات والتخلص من متبقياتهما .

( ب ) ومن أهم النقاط التي حددتها وزارة الصحة المصرية مايلي :

- ١ - تقدير سمية المبيدات قبل التوصية بها بالتنسيق مع وزارة الزراعة .
- ٢ - تقدير الحد الذي عنده يحدث تسمم للعمال في مكان المعاملة ، وكذلك الحيوانات .
- ٣ - تقدير سمية المستحضرات التجارية لمعرفة مدى مطابقتها للعينات الأولى التي اختبرت على النطاق التجريبي .
- ٤ - أثناء التطبيق للمباني يجب توجيه العملية بإشراف دقيق وواع ومتابعة حالة العمال ، واستبعاد أى حالة مسكوك فيها .
- ٥ - تحليل عينات الثمار والمحاصيل قبل التسويق للتأكد من أن المخلفات السامة لا تزيد عن الحد المسموح به .
- ٦ - يجب أن تزود كل مجموعة من القائمين بالرش بصندوق الإسعافات الأولية كامل الاختبارات .

ومن أهم البنود في قانون المبيدات المصري أنه لا يجوز نقل المبيدات من محافظة إلى أخرى إلا بترخيص من وزارة الزراعة ، كما لا يجوز نقلها داخل المحافظة إلا بتصريح من مدير الزراعة المختص ، كما لا يسمح بتداول المبيدات ، ولا يفرج عن المستورد منها إلا إذا ثبتت مطابقتها لمواصفاتها الكيميائية والطبيعية ، واجتيازها للاختبارات البيولوجية . ويتضمن القانون وصفاً دقيقاً لكيفية أخذ العينات لتحليلها في حالة العينات السائلة وغير السائلة لمعرفة مدى مطابقتها للمواصفات من عدمه . ولصاحب الشأن أن يتظلم من نتيجة التحليل خلال مدة لا تزيد عن ١٥ يوماً من تاريخ إبلاغه به أو أنه يطلب إعادة التحليل ولا يسقط حقه في التظلم ، واعتبرت النتيجة نهائية ، كما تضمن القانون عدم القيام بصنع مبيدات الآفات الزراعية أو تجهيزها بغير ترخيص من وزارة الزراعة ، وصلاحيه الترخيص خمس سنوات تجدد بناء على طلب رسمي . ومن الضروري أن يمسك المرخص له سجلاً مرقوماً ومختوماً بختم وزارة الزراعة يقيد حركة الإنتاج . ويجب الاحتفاظ بهذا السجل لمدة خمس سنوات من تاريخ آخر قيد فيه .

ولكى تكتمل الصورة عن الوضع في مصر حددت وزارة الزراعة في نهاية عام ١٩٨٣ بعض الضمانات والشروط من الشركات المنتجة لمبيدات الآفات حتى يمكن تسجيل مركباتها في مصر :

١ - اسم طالب التسجيل ، وعنوانه ، وصناعته ، ورقم البطاقة العائلية أو الشخصي ، وشهادة من الشركة تتيح للشخصي أن ينوب عن الشركة في تقديم البيانات المطلوبة .

٢ - اسم المبيد التجارى باللغة العربية والإنجليزية ، ونسبه المادة الفعالة فيها ، وتقديم طلب التسجيل للمبيد ، تبعاً لنسبه المادة الفعالة . وفي حالة وجود أكثر من مستحضر ينص على ذلك ، بحيث يشمل التسجيل جميع المستحضرات المسموح بدخولها واستخدامها في مصر .

٣ - الاسم الكيميائي ، والرمز البنائي ، والمواد المساعدة المضافة ، والمشايات .. الخ.

٤ - اسم الشركة والمصنع الذي أنتجه وجنسيته .

٥ - شهادة تثبت تسجيل المبيد ( بنفس نسبة المادة الفعالة ) ، والتركيب في بلد الإنتاج أو البلاد الأخرى المتقدمه .

٦ - أغراض استعمال المبيد وفعاليته ضد الآفات ومعدلات الاستعمال ضد كل آفة .

٧ - طريقة استعمال المبيد .

٨ - تذكر جميع البيانات التي ستوضع على العبوة .

٩ - شكل ومواصفات العبوات .

١٠ - طريقة التقدير والتحليل الكيميائي للمركب ومتبقاته المختلفة .

١١ - معامل التوزيع بين الماء وكحول الأوكتانول .

١٢ - معدل التوزيع بين التربة والماء في أنواع التربة المختلفة .

١٣ - النشرات الفنية وأى أبحاث علمية منشورة .

١٤ - بيانات خاصة لسمية المركب على الإنسان ، والحيوان ، والكائنات المائية ، والنبات تشمل :

( أ ) مدى سمية المبيد للإنسان والحيوان ، والنبات ، مع بيان الجرعات القسوى التي يمكن أن تحملها كل كائن ، وطرق الوقاية والإسعاف ، وتشمل بيانات السمية أرقام السمية الحادة بالفم أو الجلد والاستنشاق ، كذلك السمية المعوية المتأخرة ، والسمية النصف مزمنة ، والسمية المزمنة ، خاصة التأثيرات السرطانية ، والتأثيرات على النحل ، ومدى احتمال حدوث التشوه في الأجنة .. الخ .

- (ب) نصف عمر المبيد حيويًا وطبيعيًا حسب طريقة استخدام أو تخصص المبيد .
- (ج) أى دراسات تتعلق بالسمية أجريت علميًا، كائنات أخرى نافعة ، مثل : النحل : والحشرات المفترسة ، والمتطفلة ، والتأثير على عناصر البيئة عمومًا ، والنبات ، والأسماك .
- (د) حد الأمان إذا كان المبيد يستعمل على مواد تستهلك بشريًا أو حيوانيًا .
- ١٥ — مضادات التسمم والملاج السريع في الحقول ، والذي سيجرى بواسطة الطبيب .
- ١٦ — إقرار من الشركة بأنها ستقدم أى بيانات تستجد بخصوص المركب إلى الجهات المعنية .
- ١٧ — في حالة مبيدات الحشائش يذكر مدى البقاء في أنواع التربة المختلفة والمحاصيل .
- ١٨ — البيانات الخاصة عن قابلية المبيد أو المركب لخلطه مع غيره من المبيدات أو الأسمدة وبعد اجتياز المبيد للشروط والمتطلبات الموضحة أعلاه يسمح بتجربة المبيد تمهيداً لتسجيله . وهناك عقوبات منصوص عليها في القانون ٥٣ لعام ١٩٦٦ لكل من يقوم بإعطاء بيانات غير صحيحة ، أو إخفاء معلومات تتعلق بالأضرار الناتجة من استخدام المركب أو المبيد .
- و في نهاية هذا الباب يمكن القول — وبأمانة — إننا في مصر بدأنا في الاتجاه السليم نحو تنظيم وتقييد استخدام المبيدات بما يحقق الهدف المنشود في مجال مكافحة الآفات ، وزيادة إنتاجية المحاصيل ، وحماية صحة الإنسان والبيئة التي يعيش فيها من أية أضرار أو أخطأء ناجمة عن التلوث بالمبيدات .
- وفيما يلي صور طبق الأصل للنشرات العلمية والتطبيقية لمبيدين حشريين يستخدمان في مصر على نطاق واسع في برامج مكافحة الآفات .



## SUMITHION 50% EC

سوميثيون ٥٠٪

ماركة مسجلة لشركة سوميثو كيميكل اليابانية

المادة الفعالة - فينيتروثيون ٥٠٪ وزن/ وزن

مواد غير فعالة ٥٠٪ وزن/ وزن

المادة المستحضرة على هيئة مركز قابل للاستحلاب يحتوى الكيلو جرام على ٥٠٠ جرام مادة

فعالة

يحفظ بعيداً عن معاول الأطفال

تحذير - مادة سامة

الاستعمالات الأولية

- ١ - في حالة التناول عن طريق الفم لا يعطى المصاب أى دواء بسبب القيء ، ولا أية سوائل ، ويوضع المصاب في حالة استرخاء وهلوه تام ، ويستدعى الطبيب .
- ٢ - في حالة تلوث الجلد تنزع جميع الملابس الملوثة ، ويفسل الجلد جيداً بالماء والصابون ، ويستدعى الطبيب .
- ٣ - في حالة تلوث العين وبرزها تفسل جيداً - وباستمرار بالماء التنظيف لمدة ١٥ دقيقة ، ويستدعى الطبيب .
- ٤ - في حالة ظهور أعراض التسمم ينقل المصاب بعيداً عن مكان الرش ، ويستدعى الطبيب فوراً ، ويحقن المصاب بسلفات الأترويين ، أو الباراليدوكسين .

التجهيز

بمعرفة شركة كفر الزيات للمبيدات والكيميائيات بتصريح من شركة سوميثو كيميكل اليابانية الموزعون بجمهورية مصر العربية .

شركة لانسز النيل - ٣ ش المدينة المنورة - الدق

الاستعمالات

يستخدم مبيد السوميثيون طبقاً لتوصيات وزارة الزراعة في إبادة الحشرات القشرية ، والبق ١١. يقي على الموالح ، وحشرة البلقيناريا على الجوافة ، وبق المسكس على التوت ، وأق دقيق الرمان على غسيل البلح ، وفراشة درنات البطاطس على البطاطس في الحقل .

## طريقة الاستعمال

يستخدم طبقاً لتوصيات وزارة الزراعة ، وذلك بإضافة المبيد بالجرعة اللازمة إلى قليل من الماء في موتور الرش ذى القلاب ، مع التقليب الجيد ، ثم تضاف باقى كمية الماء مع التقليب للحصول على محلول متجانس ، وترش الأشجار رشا منتظماً ومتجانساً .

## المحصول

- ١ - الموالح : يستخدم بنسبة ١.٥ لى الألف لمكافحة الحشرات القشرية
- ٢ - الجوافة : يستخدم بنسبة ١.٥ لى الألف لمكافحة حشرة البلفيتاريا صيفاً عندما تبلغ الثمار ثلث حجمها الطبيعي
- ٣ - التوت : يستخدم بمعدل ١٥٠ سم<sup>٣</sup> / ١٠٠ لتر ماء لمكافحة بقى الميسكس الدقيقى
- ٤ - نخيل البلح : تستخدم بمعدل ٢٥٠ سم<sup>٣</sup> / ١٠٠ لتر ماء لمكافحة أبى دقيق الرمان ، وترش الأشجار مرة واحدة فقط
- ٥ - البطاطس : يستخدم بمعدل ١.٥ لتر للفدان لمكافحة فراشة درنات البطاطس فى الحقل

## فترة السماح قبل الدخول فى المناطق المعاملة

يراعى عدم قطف الثمار قبل مضى ٣٠ يوماً من استخدام المركب

بيانات تحذيرية عن مخاطر المركب

( أ ) الإنسان وحيوانات المزرعة

قليل السمية بالنسبة للإنسان وحيوانات المزرعة

( ب ) الحشرات الفالصة

قليل السمية على الأممك والنحل

طريقة الحفظ والتخزين

يخفظ فى أماكن مغلقة بعيدة عن الحرارة .

كيفية التخلص من العبوات الفارغة

يجب كسر العبوات الفارغة وعدم استخدامها فى أغراض أخرى .

احتياطات عامة يجب مراعاتها عند استعمال المركب

- ١ - يجب تجنب ملامسة المبيد للجلد والعين والملابس ، وكذلك تجنب استنشاق أبخرة المبيد .



- ٢ - يجب عدم تناول الأطعمة أو التدخين أثناء الرش .
- ٣ - التأكد من إحكام غلق العبوات وحفظها بعيداً عن أى مصدر للحرارة أو اللهب أو الشرارة الكهربائية .
- ٤ - يجب حفظ المبيد بعيداً عن مياه الشرب والمواد الغذائية ، وبعيداً عن تناول الأطفال .

ضمان

عام على الأقل تحت ظروف التخزين المناسبة .

مبيد للأفات محدد الاستخدام  
يستعمل فقط بواسطة المتخصصين في مكافحة  
الآفات ، أو تحت إشرافهم المباشر

**MEOTHHRIN (R) 20 EC**

ميولثرين ٢٠٪ قابل للاستحلاب

٢٠٪ وزن/ حجم

٨٠٪ وزن/ حجم

مادة فعالة فينتروثاين

مادة غير فعالة

١٠٠٪

المادة المستحضرة على صورة مركز قابل للاستحلاب يحتوى على ٢٠٠ جم مادة فعالة في اللتر

يحفظ بعيداً عن تناول الأطفال

خطر - مادة شديدة السمية



الإشاعات الأولية

- في حالة التناول عن طريق الفم يدفع للمصاب للقيء .
  - في حالة الاستنشاق يجرى للمصاب تنفس صناعي .
  - في حالة تلوث الجلد يغسل جيداً بالماء والصابون .
  - في حالة تلوث العين تغسل جيداً بالماء والصابون .
- جهاز معرفة مصنع كثر الزيات للكيماويات والمبيدات جرجيمس من شركة موبيتروم وتحت إشرافها

الوزن الصافي ....

مدينة كثر الزيات جمهورية مصر العربية

## الاستعمالات

يستعمل الميوثرين كعلاج مشترك لديدان اللوز القزنفلية ، والشوكية ، وجودة ورق القطن أثناء الرش الدوري في حقول القطن .

### طريقة الاستعمال

يستعمل رشا على صورة محلول مائي بالرشاشات الأرضية والموتورات ، كذلك الطائرات

### المحصول : القطن

### معدل الاستخدام :

يستعمل بمعدل ٧٥٠ سم<sup>3</sup> للفدان .

### فترة السماح قبل الدخول في المناطق المعالجة

بالركب يومان ( 48 ساعة )

.. بيانات غذائية عن مخاطر المركب

( ١ ) للإنسان وحيوانات المزرعة : متوسط السمية

( ب ) للحشرات والكائنات النافعة : متوسط السمية على النحل والأممك ، مثل جميع البيورينات المصنعة .

( ج ) البيئة : ذو ثبات عالٍ في التربة ، ولا يضر بالنباتات المعاملة ، ولا يتجمع في الكائنات الحية .

( د ) مخاطر طبيعية وكيميائية : مثل جميع البيورينز يحدث هياجاً مؤقتاً للجلد عند التعرض المباشر .

### طرق الحفظ والتخزين

يحفظ في أماكن مغلقة بعيداً عن الرطوبة والحرارة غير العادية .  
كيفية التخلص من العبوات الفارغة

يجب كسر العبوات الفارغة وعدم استعمالها لأيّة أغراض أخرى ، وتدفن في الصحراء .

احتياطات عامة تجنب مراعاتها عند استعمال المركب

١ - يجب تجنب استنشاق أبخرة المبيد

٢ - يجب حفظ المبيد بعيداً عن مياه الشرب أو الطعام وعن تناول الأطفال .

٣ - يجب تجنب ملامسة المبيد للجلد أو العين .

٤ - يجب غسل الأيدي والوجه بالماء والصابون .

٥ - يجب ارتداء الملابس الواقية عند التطبيق .

٦ - التأكد من إحكام غلق العبوات وحفظها بعيداً عن أي مصدر حراري أو كهربائي أو لهب مباشر .

### ضمان :

عامين على الأقل تحت ظروف التخزين المناسبة

## الفصل الثالث

### أساسيات تحليل وتقدير مستحضرات ومخلفات المبيدات

أولاً : مقدمة

ثانياً : أسس تحليل مستحضرات المبيدات

ثالثاً : أسس تقدير مخلفات المبيدات

رابعاً : المشاكل المتعلقة بتقدير مخلفات الثابتة

خامساً : الاعتبارات الواجب مراعاتها قبل أخذ العينة

سادساً : الاعتبارات الواجب مراعاتها عند أخذ العينات

سابعاً : تجهيز العينات



## الفصل الثالث

### أساسيات تحليل وتقدير مستحضرات ومخلفات المبيدات

#### أولاً : مقدمة

منذ عشرين عاماً فقط كانت حياة الباحث الذي يتناول الكشف عن وجود المستحضرات وتقدير مخلفات وبقايا المبيدات هادئة نسبياً ، حيث كانت المركبات السائلة في ذلك الوقت قليلة العدد ، وكان القائمون على هذا الموضوع ذوى دراية تامة بطرق تحليل الزرنيخ ، والرصاص ، والفلورين ، والبيرثرين ، والروتينون وغيرها . وتقدم اكتشاف وتطور العديد من أنواع المبيدات العضوية المصنعة زال هذا الهدوء النسبي ، وأصبحت مهام هذا الباحث في صعوبة دائمة ، حيث إنه يقوم بتقدير أجزاء أو آثار صغيرة جداً يصعب الكشف عنها من مخلفات المبيدات ، خاصة في الأغذية والمواد الغذائية الضرورية للإنسان والحيوان . وأحسن تشبيه لهذا الموقف هو كمن يبحث عن إبرة في كومة ضخمة من القش . وعلى سبيل المثال .. فلن وجود مخلفات جزء واحد في المليون من أى مبيد كيميائي في المادة تحت التحليل تعني أنه يجب تقدير واحد ميكروجرام في جرام واحد من هذه المادة . ولما كانت معظم طرق التحليل الكيميائي المتاحة في معظم المعامل ، خاصة في الدول النامية ، تستطيع الكشف عن المخلفات في حدود ١٠ ميكروجرام ، فإنه يصبح على عاتق الكيميائي أن يقوم بفصل هذه الكمية من عينة مقدارها ١٠ مليون ميكروجرام ، مع الأخذ في الاعتبار وجود شوائب كثيرة يجب التخلص منها ، منعاً للتداخل عن طريق عمليات التنظيف Clean-up . وهناك الكيميائي المسئول عن اختبارات الجودة في المستحضرات ، وتقدير المخلفات في المواد الأخرى Formulation or residue chemist .

ويكون معمله مجهزاً بأكثر من طريقة كيميائية لهذا الغرض ، وعليه وحده أن يختار أفضل الطرق اعتماداً على تجربته الشخصية ، ومنها على سبيل المثال .. الطرق الإلكتروليتوفوتومترية ، والكروماتوجرافية ، واستخدام النظائر المشعة ، والبيوكيميائية ، والحيوية .

ونظراً للتأثيرات السامة المباشرة للمبيدات على الإنسان ، فقد قامت منظمة الأغذية بوضع قانون يمنع ويجرم إضافة أى مواد ضارة أو سامة للغذاء ، إلا في الحالات الضرورية ، بحيث لا تتدخل لهذه

المواد في إنتاجية المحاصيل المعاملة . ولقد فقد هذا القانون فعالته ، نظراً لأنه لم ينص على ضرورة تقدير الحد الآمن Tolerance لهذه المواد المضافة . والآن أصبح من واجب الحكومات أن تعلن وتبته على مخاطر وسمية هذه المواد . ولم يعد هذا القانون قادراً على تغطية جميع المواد الكيميائية التي فرضت نفسها لدورها الرهيب في زيادة إنتاجية المحاصيل المختلفة ، مثل : الأسمدة ، والمواد الهرمونية النباتية وغيرها .

والاصطلاح المادة الإضافية Food additive التي يؤدي استخدامها إلى الإسهام في تكوين أو تحسين المنتج الغذائي ، سواء من ناحية الإنتاجية أم التصنيع أم التعبئة أم التجهيز أم النقل أم التعليب .. إلخ . ولا تدخل ضمن هذا التعريف المبيدات بأنواعها المختلفة . ولا يجب إغفال أثر هذه المواد على الغذاء ، فربما يكون من بينها ما يحدث تأثيرات جانبية ضارة ، وقد تكون أخطر مما تحدثه المبيدات ، وهذا دعا إلى القول بأنه لا توجد أى مادة غير سامة أو مأمونة ، حيث تسبب بعض المواد الإضافية تأثيرات سرطانية في الإنسان والحيوان .

وهناك التعبير صفر التحمل Zero tolerance ، وهذا يعنى عدم السماح بوجود ولو جزيء واحد من المبيد أو المادة الإضافية في الغذاء الناتج من معاملة النباتات بهذا المركب الكيميائي . أما من الناحية العملية ، فإنه يعنى عدم تواجد أى كمية من المخلفات الخاصة بهذا المركب تبعاً لمقدرة وسائل الكشف في معاميل التحليل .

وهذا التعبير يأخذ في اعتباره الآن مدى حساسية طرق التحليل المتاحة ، والتي في متناول الكيميائي . ونحل سبيل المثال .. فإن طريقة الكروماتوجرافى الغازى المزودة بصائد الإلكترونات يمكنها تقدير أقل من ٠.٠١ ميكروجرام من المبيدات الكلورينية ، بينا الكروماتوجرافى الوري قادر على تقدير ٠.١ ميكروجرام فقط من نفس المركبات . فإذا فرض اختيار طريقة مناسبة وحجم عينة مناسب ( ١٠٠ جرام ) ، وكانت حساسية طريقة التقدير الكشف عن ٠.٠٠١ ميكروجرام ، فإن معنى صفر التحمل في هذه الحالة ٠.٠٠٠٠١ جزء في المليون ، ولو أمكن لأحد تقدير ٠.٠١ ميكروجرام من مبيد ال د . د . ت ، فإنه يظل باقياً في العينة ٢ x ١٠ لا يمكن تقديرها بهذه الوسيلة والإمكانات .

## ثانياً : أسس تحليل مستحضرات المبيدات

### Formulation

من البديهي أن تجهز المعامل لتكون قادرة على تحليل المبيدات المجهزة ( المستحضرات ) عند استلامها للعينات من أى مصدر ، بصرف النظر عن نوع المبيد والصورة النهائية له . وكلمة مبيد آفات Pesticide في هذا المجال تشمل المبيدات الحشرية ، والفطرية ، والحشائشية ، والنيماطودية ، ومنظمات النمو وغيرها ، وكذلك المواد الجاذبة والطاردة ، بالإضافة للمواد المحسنة التي تضاف لتنبيد الفعال . ومن أوائل البديهيات أن تجهز المعامل بوسائل الكشف الضوعلونية ، والكيميائية ، والطبيعية ، وهذا ما سنتناوله في هذا الجزء .

## ٩ - فلسفة تحليل مستحضرات المبيدات

### ١) التأكد من مدى مطابقة المستحضرات للمواصفات القياسية Quality Control

حيث يقوم مصنع التخليق أو التجهيز بتقريب وتحوير طريقة التحليل الكيميائي ، بحيث تكشف - وبسرعة وبكفاءة مقبولة - عن مدى مطابقة المستحضر للكيف المطلوب ، وغالباً ما يكون لكل مصنع وحدة أو أكثر ملحقه به ومجهزة لهذا الغرض .

### (ب) المتابعة الدورية المنتظمة للتأكد من مطابقة المستحضر للمواصفات

#### Regulatory Control

ويكون ذلك عن طريق أخذ عينات دوزية ومنتظمة من التحضيرات المختلفة بواسطة رجال المصنع ، وكذلك رجال المتابعة التابعين للوزارة أو الهيئة المعنية للتأكد من مدى مطابقة التحضير للمواصفات المسجلة للمبيد . وهذا يتيح الكشف عن أخطاء التحضرات ، وتحديد إن كانت عارضة أم مقصودة ، كما يمكن الحكم على صلاحية التخزين أو وجود الغش التجاري .

### (ج) تدوين أو تسجيل النتائج الخاصة بالتحليل Reporting of results

يجب أن تسجل النتائج التي أسفرت عنها التحليلات بصفة منتظمة في دوريات موقفة لهذا الغرض ، حتى تكون في متناول كل شخص يعمل في هذا المجال . وتقوم الشركات الكبيرة غالباً بتوزيع النشرات والنماذج المطبوعة لهذا الغرض .

### (د) ربط طريقة تحليل المستحضرات وتقدير المخلفات

#### Formulation versus residue analysis

من الضروري أن تتبع نفس طريقة تقدير المخلفات الصغيرة عند تحليل المستحضرات للتأكد من موافقتها . ومن الصعب تحقيق ذلك من الناحية العملية . وبقي بالفرض إيجاد طرق تحليل غير عالية الحساسية ، ولكنها سريعة ، وتتميز وتحقق الهدف المطلوب في فترة بسيطة ، حيث يقوم المصنع بتجهيز ما يقرب من ١٠٠ تحضيرة في اليوم الواحد . أما طريقة تقدير المخلفات الدقيقة Residues ، فتصبح ضرورية ، ويجب اتباعها إذا لم يكن هناك بديل لها ، أو إذا كان المستحضر الناتج سيخفف بدرجة كبيرة . وفي هذه الحالة لا بد من إجراء عمليات تنقية أو تنظيف Clean-up للتخلص من الشوائب التي لا بد أن تتدخل وتؤثر في كفاءة التقدير ، وما يستتبع ذلك من أحكام خاطئة . أما في حالة تقدير المستحضرات ، فليس هناك ضرورة لعملية التنقية .

### Sample handing and storage

#### ٢ - تداول وتخزين العينات

من المتبع أن تجمع العينات بصورة منتظمة من أماكن تواجدها ، وترسل إلى معامل التحليل

المسجلة والمعروفة . وتأخذ كل عينة رقماً كوديا سرى ، كما يجب أن تكون العينة مصحوبة بتقرير من المشرفين على هذه العملية يتضمن مصدر ورقم العينة . وفى البداية يجب أن يتأكد الكيميائى من إحكام غلق العبوة وعدم حدوث أى نوع من الفش التجارى Tampering ، وعليه أن يقارن الرقم الموجود عليها بتقرير المشرف . وعلى سبيل المثال .. إذا ما تضمن التقرير أن العينة المطلوب الكشف عنها عبارة عن مخلوط يحتوى على الكبريت ، فإنه من الوهلة الأولى يتأكد الكيميائى أن لون العينة أصفر وعلى صورة مسحوق . فإذا كانت سائلة أو ذات لون مختلف ، كان ذلك دليلاً مؤكداً على حدوث خطأ ما عند الجمع أو الترقيم ... والخطوة التالية بعد الفحص الأولى إعطاء العينة رقماً للتحليل خاصا بالمعمل Laboratory number ، ويسجل هذا الرقم . وبعد تعريف العينة تماماً توضع كل البيانات المتاحة فى دفاتر التحليل الخاصة بالمعمل ، فقد يحتاج إليها فى المستقبل . ويقوم الكيميائى بكتابة تقرير سريع ومفصل عن كل عينة ، ويقدم للجهات المسئولة والمعنية بالأمر .

ويراعى عند جمع العينات عدم الإسراف فى الكميات ، ويكتفى بالكميات التى تحقق الغرض ، حيث تكفى جرامات قليلة لعملية التحليل ، أما إذا كانت عينة المبيد يراد بها تمثيل عدة آلاف من الأطنان أو الجالونات ، فلا بد من أن تكون كبيرة وبصورة مناسبة ، وبمثلة لمجموع العينات مجال الدراسة ، مع الأخذ فى الاعتبار أن جزءاً واحداً من العينة سيظل فى المعامل وفى متناول أى محكمين آخرين . ويفضل جمع العينات فى أوان زجاجية محكمة الغلق تماماً ، وبعبداً عن أى مصدر للتلوث والأغطية الكاوتشوك لهذه الأوانى غير مناسبة ، خاصة فى حالة المحاليل والسوائل المركزة .

وبعد انتهاء التحليل وتلدوين البيانات تحفظ بقية العينات التى حلت فى المعمل لفترة محددة ومعلومة ، فقد تؤدى الظروف للحاجة إليها فى حالة نشوء مشكلة ، وذلك للتأكد من نتائج التحليل ، وحتى يمكن الفصل عند حدوث منازعات بين الشركة المنتجة وجهات استخدام أو توزيع أو حفظ هذه المبيدات . وعندما تنقل العينات من المعمل يجب أن تدون فى أرقام ودفاتر خاصة لمعرفة أسلوب وطريقة الحفظ . وفى حالة التخلص من عينات التحليل يجب أن يتم ذلك ، بحيث لا يتسبب ضرر لأى كائن حى بصورة أو بأخرى . ويتم ذلك بعمل حفرة خارج نطاق المدينة ، وتدفن بها هذه السموم ، ويحال عليها التراب ، كما يفضل وضع علامات تحذيرية زبادة فى الاحتياط .

وتخزن العينات التى انتهى تحليلها فى أماكن مغلقة وعليها نفس الأرقام والبيانات ، حتى يمكن للكيميائى الرجوع إليها عندما يستلزم الأمر . ويكون التخزين فى أماكن مظلمة ، حيث إن الضوء ودرجات الحرارة المختلفة تؤدى فى معظم الحالات إلى تغيير فى التركيب الكيميائى للمبيد ، وقد تحدث تفاعلات داخلية تنتج مملات مختلفة . ومن الثابت أن الحرارة والبرودة تسبب تطاير المذيب أو إعادة تبلور المادة الفعالة من السائل الموجودة فيه . ومن الأفضل إجراء عمليات التحليل فور وصول العينات لمعمل التحليل مباشرة .

### ٣ — استخلاص وفصل العينات Extraction and Separation procedures

القرار الأول الذى يجب أن يتخذه الكيميائى هو تحديد الطريقة المناسبة لتحليل العينة



ومعظم العينات يمكن تحليلها مباشرة بدون عملية استخلاص ، بينما هناك كثير من الأسباب نعم عملية الاستخلاص في العينات الأخرى ، كما في الغالب التي يجب فصل مكوناتها أولاً بطرق الفصل الكروماتوجرافي . ومن أشهر طرق الاستخلاص تلك التي يستخدم فيها جهاز « سوكسلت » مع أحد المذيبات العضوية المتطايرة . وفي التقدير اللوني لمبيدات الملاثيون ، والباراثيون ، والباراثيونات بيجز مستخلص كحول للتحليل . ولابد من تجهيز مستخلصات في حالة مساحيق التعفير إذا أريد تقديرها بالطرق اللونية أو الضوئية . وتتوقف كفاءة التقدير — لحـد كبير — على مدى التوفيق في اختيار المذيبات المناسبة ، والتي تحدد بدرجة الذوبان ، ودرجة الثبات والتطاير ، والنقاوة والتمن .. ومن أحسن المذيبات للتقدير بالأشعة فوق البنفسجية : الأسيتونتريل ، والسايكلوهكسان ، والميثانول . ومن أحسن طرق الفصل نذكر أعمدة الكروماتوجراف . وعلى سبيل المثال .. يمكن فصل مكونات مخلوط من مبيدات ال د . د . ت ، الألدرين ، والديلدرين ، والأندرين ، ومشابه جاما سادس كلورور البنزين بوضع العينة في عمود يحتوي على حمض السيليسليك Silicic acid .

فم يزاغ مخلوط المبيدات باستخدام مذيبات الترتوليثان والمكسان . ويؤدي اختلاف درجة ذوبان المركبات في المذيبين المذكورين إلى اختلاف درجة تحركها في العمود ، وبالتالي يمكن فصلهما كلية ، حيث تجمع الترشيحات وتقدر بالطريقة المناسبة .

وفي حالة عينة تحتوي على مبيد عضوي مخلوط مع الكبيث ، فإنه يمكن فصلهما بفصل عينة موزونة بمذيب الأسيتون المشبع بالكبيث لإزالة المبيد العضوي ، وبعد تجفيف المتبقى يوزن ويفصل بنائي كميون الكربون الخالي من الكبيث ، ومن الوزن الجاف المتبقى يمكن معرفة كمية الكبيث التي كانت في العينة الأصلية .

ولا يكون الفصل ضروريا إذا استخدمت طرق متخصصة Specific لتقدير المبيد في المخلوط ، بشرط عدم حدوث تداخل بين المركبات بما يؤثر على كفاءة التقدير ، ومثال ذلك غاليط المبيدات الفوسفورية والمبيدات الكلورينية .

ومثال آخر لأهمية الفصل عند تقدير البيروثين المخلوط بالمنشط المعروف « البيروثيل بيوتوكسيد » حيث إن تحليل أحدهما في وجود الآخر يخلق كثيراً من المشاكل ، لذلك وضعت طريقة خاصة لفصلهما وتقديرهما استخدمت فيها وسائل مساعدة للفصل الكروماتوجرافي ، وحدث نفس الشيء لفصل مبيد الروتينون عن المركبات الموجودة معه .

## Types of analysis

### ٤ - أنواع التحليل

يمكن القول بوجه عام إن تحليل مستحضرات المبيدات يشتمل على ثلاث طرق رئيسية هي : الطرق الطبيعية ، والكيميائية ، واستخدام الأجهزة في التقدير ، كما تشمل بعض وسائل التقييم الحيوي

واختبارات قياس الجودة والتأكد من المواصفات .

## Physical methods

### ( أ ) الطرق الفيزيائية

وهي تمثل الطرق الخاصة بفصل وعزل المبيدات طبيعياً ، دون إحداث أية تغيرات كيميائية بها ، كما في طرق الاستخلاص والفصل الكروماتوجرافي . ومثال ذلك : فصل الكيبت من المساحيق المحتوية عليه بالاستخلاص البسيط ، ثم تبخير الزيت ، ووزن الكيبت ، وحساب المحتوى الكيبتى في العينة . ويفضل الفصل الكروماتوجرافى عند تحليل المبيدات الكلورينية ، مثل : الألدن ، والـ د . د . ت .

## Chemical methods

### ( ب ) الطرق الكيميائية

وهي تعتمد على إحداث تغير كيميائى في المركب يمكن قياسه عن طريق اللون مثلاً ، وبذلك يمكن رسم علاقة بين تركيزات المبيد والتغير الناتج . ومن أكثر الطرق شيوعاً مع مستحضرات المبيدات طريقة التحليل اللونية ، وتحويل المركبات الكلورينية إلى كلورين غير عضوى ، أو تقدير الغاز المنطلق من التفاعل ، أو تقدير ناتج التحول الكيميائى بطريقة كمية . ومعظم المبيدات الفوسفورية تتفاعل كيميائياً لتعطي مادة قياسية يمكن قياسها ، ومثال ذلك مييدا الباراثيون ، والميثيل باراثيون اللذان يعطيان عند التحليل القلوى مركب البارانتروفينول ذا اللون الأصفر الذى تتناسب كثافته مع التركيز .

ويتحلل مييد الملاثيون قلويًا ، وينتج مركب الداى ميثايل فوسفات الذى يعطى مقدراً نحاسياً أصفر ذاتياً يتخذ كأساس للتقدير . وفي حالة المبيدات الفطرية من مجموعة الداى ثيوكاربامات يؤدي التحلل القلوى لإنتاج غاز ثانى كبريتور الكربون الذى يقدر كيميائياً بالتقسيط باليود .

## Instrumental methods

### ( جـ ) طرق استخدام الأجهزة

وهي تشمل علاوة على الطرق اللونية طرق استخدام الأشعة فوق البنفسجية ، والأشعة تحت الحمراء ، والكروماتوجرافى الغازى وغيرها . والشكا ( ٣ - ١ ) يوضح خطوات تحليل مستحضر المبيد الصلب أو السائل .

## Bioassay

### ( د ) الفحص الحيوى

ويستخدم على نطاق ضيق في تحليل مستحضرات المبيدات ، وعلى نطاق أكبر في تحليل المخلفات ، وفيه يستعمل العديد من الكائنات الحية ، مثل : يرقات الناموس ، والذباب المنزلى ، وذبابة الدروسوفلا ، وبعض حيوانات البحر المالح وغيرها . كما تستخدم بعض أنواع من النباتات للكشف عن وجود مبيدات الحشائش ومنظمات النمو . وهذه الطريقة تحتاج لأعداد كبيرة من المكورات ، حتى يمكن إجراء التحليل الإحصائى للناتج ، وكذلك تجب تربية سلالات حساسة من كل كائن في المعمل تحت ظروف قياسية ، ومع ذلك فإن هذه الطريقة مازالت غير شائعة في معامل التحليل ، بالرغم من كفاءتها .



## Quality tests

### ( هـ ) اختبارات الجودة

من الضروري إجراء اختبارات للتأكد من ثبات Stability المستحضرات تحت الظروف المختلفة . وبوجه عام تختبر كفاءة المستحلبات المركزة والمسايق القابلة للبلل لمعرفة مدى انتشارها في الماء بعد إضافة المواد الناعسة والمستحلبة وزمن بقاء المحلول أو المادة الصلبة منتشرة في الماء . وهذه الاختبارات متفق عليها دولياً ، وتجري بطرق قياسية ، ولكنها في معظم الأحيان تعتمد على حكم القائم بالتحليل . كما أن مساحيق التغير تعطي أحسن النتائج عندما يكون قطر الحبيبة ١٠ - ٥٠ ميكرون ، حيث تكون لها درجة التصاق كبيرة بالسطوح المعاملة .

### قائمة العاملين بمعمل تحليل المبيدات

- ١ - مدير المعمل ، ويكون حاصلًا على دكتوراه في الكيمياء .
- ٢ - المسئول عن معمل الاستخلاص يكون حاصلًا على بكالوريوس ، الكيمياء ، ويعاونه عاملان .
- ٣ - المسئول عن معمل تنظيف العينات ، ويكون حاصلًا على بكالوريوس كيمياء .
- ٤ - المسئول عن معمل التقدير الحيوي ، ويكون حاصلًا على بكالوريوس حشرات .
- ٥ - المسئول عن معمل التحليل ، ويكون حاصلًا على بكالوريوس الكيمياء .
- ٦ - المسئول عن معمل الـ Spectrophotometry ، ويكون حاصلًا على ماجستير كيمياء أو طبعة .
- ٧ - مسئول عن المكتبة الملحقة بالمعمل ، علاوة على اثنين من السكرتارية .
- ٨ - المسئول عن تنظيف الأدوات وحجرة العينات ، وهما اثنان مساعدا معمل .
- ٩ - مسئول تحليل تجهيزات المبيدات

## Complexity of Analysis

### ( ا ) تعقيد عملية التحليل

لوحظ في السنوات الماضية أن تعقيدات وصعوبات تحليل عينات المبيدات تزداد بشكل خطير حيث يعرض في الأسواق العديد من المخاليط ، وبعضها يحتوي على ثلاثة أو خمسة مبيدات والمستحلبات أكثر شيوعاً من مساحيق التغير . ولقد أدى تحمين المواد المستحلبة إلى ظهور تجهيزات سائلة كثيرة ، ونظراً لأن القائمين بشئون مكافحة الآفات يفضلون المستحلبات لسهولة الرش عنه في حالة التغير ، نظراً للمزايا الكثيرة للرش .

## Solvent Composition

### ( ب ) تركيب المذيب

هذا العامل يعمل تماماً عند إجراء عمليات التحليل ، ومثال ذلك زيوت الرش الشتوية التي يمرى

تحليلها لمعرفة نسب المكونات غير المكبرنة ، وذلك بتقدير المحتوى العطري والأليفاتى للزيت ، وعلاوة على ذلك ، فإن تركيب المذيبات العضوية فى المستحلبات المركزة لا يؤخذ فى الاعتبار عند وضع برنامج التحليل . ولقد سجل حدوث كثير من الشوهات على النباتات التى ترش بهذه المواد نتيجة لوجود مذيبات عضوية غير مناسبة فى المستحضرات ، مما يعم ضرورة الاهتمام بتركيب المذيب العضوى . ويساعد فى تحقيق ذلك الأجهزة والطرق الحديثة ، مثل الكروماتوجرافى الغازى . ويمكن مع تحليل تركيب المذيب تقدير نوعية التحضير Quality ، بحيث يشمل التحليل المواد المضافة للمبيد والمحسنة لصفاته الإيجابية ، مثل : المواد المستحلبة ، والمواد الناشرة ، والبنسقة .. إلخ .

## ثالثاً : أسس تقدير مخلفات المبيدات

### Realduce analysis

يختص هذا الجزء بأربع نقاط هامة تحدد مدى نجاح عملية التقدير ، وهى : التجارب الحقلية — طرق مقابل التحليل — طرق القياس — وأخيراً التوصيات .. وستتناول هذه العوامل بشئ من التفصيل كما يلى :

### Field Experiment

#### ١ — التجارب الحقلية

من الناحية العملية فإن طريقة تقدير مخلفات المبيدات على النباتات أو الحيوانات المعاملة تهدف أساساً إلى خدمة المستهلك ، والحفاظ على سلامته وصحته ، لذلك تقوم الجهات المعنية بإعداد طرق متخصصة للكشف عن الجرعات الصغيرة لشئى صور ومستحضرات المبيدات . وعادة تقوم شركات تصنيع المبيدات بهذه المهمة تسهلاً منها واختصاراً لوقت الأجهزة المحلية فى البحث عن طريقة مناسبة لتقدير المخلفات ، وكذلك الحد المسموح به منه ، دون الإضرار بالمستهلك . وفى هذا المجال لابد أن يحرص كل من الكيميائى والرجل المسئول عن التجارب الحقلية على مراعاة الاعتبارات التالية .

### Responsibilities of chemist

#### ( أ ) مسئوليات الكيميائى

ينبى أن يراعى الكيميائى العديد من الاعتبارات قبل استخدام المبيد ميدانياً ، سواء بالرش على النباتات أم قبل معاملة الحيوانات به ، وعليه أن يعقد اجتماعاً مشتركاً مع الحشرى ، والمشتغل ، والمتخصص فى أمراض النباتات قبل أن يخطط لتجربة المخلفات فى الحقل .. ومن هذه الاعتبارات ذات الأهمية القصوى :

- ١ — الصفات الطبيعية والكيميائية للمبيد .
- ٢ — تقدير معدل تحلل وانحيار المبيد على أوى المحاصيل أو الحيوانات المعاملة .
- ٣ — النشاط الجهازى للمبيد ، ومدى تحوله داخل أنسجة النبات أو الحيوان إلى مكونات أشد سمية .

٣ - طحن العينة في وجود المذيب الواحد ، أو مخلوط من عدة مذيبات .

وكل طريقة من هذه الطرق نفترض درجة عالية لنوبان المبيد في المذيب المستخدم .

## Sample Extraction

### ١ - الاستخلاص

الغسيل المباشر للعينة كلها بالمذيب المناسب ، والتي يطلق عليها Stripping تعتبر من أقدم الطرق ، بالرغم من سرعتها وبساطتها ، إلا أن لها عيبين رئيسيين ، حيث إنها تكون ممثلة ، ولكن بدرجة محدودة لمستخلص العينة ، كما أنها غير قادرة على استخلاص المبيد الجهازى الذى يسرى في العصارة النباتية . وتفيد هذه الطريقة في حالة تقدير المخلفات على السطوح الناعمة للثمار فقط .

أما الطريقتان الثانية والثالثة ، فهما يتضمنان طحن العينات مع مذيب واحد أو أكثر ، ويطلق عليها الاصطلاح Tambling . وترتبط كفاءة الاستخلاص بزيادة كمية المادة المستخلصة . وهذه الطرق تفوق الطريقة الأولى . وبغض النظر عن طحن العينة مع أو بدون كبريتات الصوديوم اللامائية ، فإن الطحن في وجود المذيب المناسب يحقق العديد من المزايا ، نذكر منها :

( أ ) من أكبر الصعوبات التي يجب التغلب عليها تكوين مستحلبات دائمة مع الماء الموجود بصورة مرتبطة مع العينة ، والذي ينفرد خلال عملية الطحن في الخلاط . وهذه المستحلبات تقلل من كفاءة الاستخلاص ، خاصة مع العينات المجعدة أو المواد الغذائية المحفوظة ، وبذلك تقل نسبة الاسترجاع . وهذا دعا الباحثين إلى بذل الجهد لتلاشي تكوين هذه المستحلبات أو كسرها عندما تتكون . ومن أبسط وسائل التغلب على هذه المشكلة هو التخلص من الماء الزائد عن طريق إضافة كبريتات الصوديوم اللامائية ، أو وضع مذيب آخر ، مثل الأيزوبروبانول الذى يؤدي إلى إذابة كل من المذيب المستخدم في الاستخلاص والماء المنفرد من السيج النهائي .

(ب) أبد كثير من الباحثين فكرة المذيب المرافق أو المساعد Co-Solvent ، وخاصة مع الحضرات الطازجة والمجعدة المحتوية على كميات محسوسة من الماء في المستخلص . وهذه الطريقة ليست ضرورية على الحضرات والثمار الجافة ، وكذلك المجموع الحضرى ، والمحاصيل الزيتية .. أما عن استخلاص المبيدات من التربة ، فلم تتقدم كثيراً ، نظراً لحدوث كثير من التغيرات الكيميائية التي تؤثر على مدى الادمصاص ، كما أن اختلاف معدل الرطوبة في التربة يؤثر على قدرتها الادمصاصية . ويؤدي استخدام المذيب ذى الدرجة العالية من القطعية مثل الأسيتون ، إلى الحصول على معدل استرجاع كبير لكثير من المركبات . والاستخلاص من التربة بواسطة ١٠٪ أسيتون أعطى نتائج ممتازة لاستخلاص كثير من المبيدات بدون حدوث تداخلات كثيرة مع المركبات الأخرى .

(ج) يعتمد فصل المبيدات من الأنسجة الحيوانية لحد كبير على الصفات الكيميائية للمادة المراد

تقدير مخلفاتها ، فالمركبات الثابتة في الوسط القلوي يتم فصلها بعملية تصمين مباشر واستخلاص عاды بواسطة مذيب أيلدروكربوني . أما المركبات غير الثابتة في الوسط القلوي فيفضل أن تستخلص في البداية بواسطة المذيب المناسب ، وتفصل بعد ذلك بواسطة التحلل في وسط حمضي ، أو تفصل تبعاً لطريقة أعمدة Davidow (١٩٥٠) ، وتطحن الأنسجة الحيوانية مباشرة بكيرينات الصوديوم اللامائية التي تسبق الاستخلاص .

(د) يؤدي فصل المخلفات الذائبة في الماء من المحاصيل المعاملة إلى ظهور بعض الأخطاء عند استخدام الماء في الاستخلاص ، حيث إن تأثير التخفيف الناتج من ماء المحصول نفسه يختلف من محصول لآخر ، ومن عينة لأخرى ، وهذا هو المصير الأول للخطأ في التقدير . وطحن العينة التي تحتوي على مركبات تذوب في الماء بواسطة الكلوروفورم يعتبر طريقة فعالة للاستخلاص .

## Sample Storage

### ٢ - تخزين العينة

بعد الاستخلاص يجب تخزين العينة المستخلصة تحت الظروف المناسبة التي لا تؤدي إلى حدوث أى تغيرات أو فقد في المبيد حتى تتم عملية التحليل . وفي حالة وجود عدد كبير من العينات يمكن تخزينها لمدة تتراوح من ٦ أشهر إلى سنة . والمبيدات الفوسفورية أكثر حساسية للانهيار والتطاير خلال فترة التخزين ، بالمقارنة بالمبيدات الكلورينية التي تخزن على درجة ٤٠° ف في أوان مغلقة دون فقد أو انهيار محسوس . أما المبيدات الفوسفورية العضوية ، فتحفظ مستخلصاتها في أوان مغلقة تحت ظروف التجمد ، ولو أن هناك بعض التقارير التي تشير إلى تحلل بعض المبيدات الفوسفورية على درجة الصفر الفهرنيتي ، فقد لوحظ أن الكلوروفورم وإثير البترول في المستخلصات يحدث لهما تبيخر حتى لو تخزن على درجة حرارة ٣° م .

## Clean-up or Purification

### ٣ - تنظيف أو معالجة العينة

في العادة تؤخذ العينة من الثلاجة المخزن فيها قبل يوم واحد من التحليل حتى تذوب على درجة ٤٠° م ، وتأتى بعد ذلك أهم خطوة ، وهي تنظيف المستخلص ، أى عزله عن أجزاء النبات أو الحيوان الموجود بها بواسطة المذيب المناسب . ومعظم طرق التنظيف المذكورة في المراجع مبنية على واحد أو أكثر من الطرق التي ذكرها Bann (١٩٥٧) ، وهي :

١ - الفصل الكروماتوجرافى باستخدام مواد ذات قدرة ادمصاصية متخصصة .

٢ - الفصل الكيميائى عن طريق الأكسدة ، أو الاختزال ، أو التصمين ، أو التحلل المائى دون إحداث أى تغير كيميائى في المركب نفسه .

٣ - الفصل الطبيعي بواسطة طريقة التوزيع الجزئى في المذيبات ، أو التفطير بالبخار ، أو التجمد .

- ٤ — سمية المبيدات للتنبؤات ، وخطورة ذلك على القائمين بعملية الرش ومعرفة الاحتياطات الواجبة .
- ٥ — الحد المسموح بوجوده في المحاصيل الزراعية الناتجة حسب تقرير إدارة الأغذية والعقاقير بأمريكا .
- ٦ — سهولة الحصول على طريقة عملية ومتمدة لتحليل مخلفات المبيد .

### ( ب ) مسؤوليات المشتغل بالحقل Responsibilities of Field worker

المشتغل في الحقل سواء أكان حشرياً أم متخصصاً في أمراض النباتات ، وبعد التأكد من أهمية وفائدة علاج النباتات المزروعة بالكيميائيات عليه أن يأخذ في اعتباره — وتحت مسؤوليته — الاعتبارات التالية ، كما يحدد نفسه — وعلى مسؤوليته — النقاط التالية :

- ١ — الأهمية الاقتصادية للمبيد المستخدم ، والتأثيرات على النبات المراد معاملة .
- ٢ — طريقة وعدد مرات استخدام المبيد .
- ٣ — تصميم التجربة .
- ٤ — طريقة أخذ العينات ، وعددها ، وتقسيمها ، وتخزينها
- ٥ — كيفية تخزين العينات

### ( جـ ) التنسيق بين الكيميائي والمشتغل بالحقل

يجب أن يكون هناك تنسيق كامل وعحكم بين الكيميائي الذي يقوم بتحليل العينات والمسؤول عن تجارب الحقل من حيث عدد العينات وكيفية أخذها ، وهذه تعتمد — لحد كبير — على نوع المبيد ، ونوع المحصول ، وحجم قطعة التجربة كما يجب أن يكون هناك اتفاق على كيفية أخذ العينات ، وتخزينها ، وإستخلاصها ، وتخزينها . وهذه عمليات حيوية أساسية قبل القيام بتحليل العينة كيميائياً .

### ( د ) اعتبارات ومشاكل متعلقة بتحديد كفاءة تقدير مخلفات المبيدات

- ١ — عند تناول تقدير مخلفات المبيدات العادية ( غير الجهازية ) ، فإن المجهود الأول يجب أن يتركز على المحاصيل العريضة الأوراق ، أو ذات السطوح الكبيرة لكل وحدة وزن رطبة . أما بالنسبة للمحاصيل ذات الأسطح الناعمة الملساء ، مثل : الطماطم ، والبطيخ ، والتفاح ، فليس هناك مجال لتضييع الوقت عند دراسة مخلفات المبيدات عليها . كما أن المبيدات القابلة للذوبان في الزيوت قد تتركز متبقية في الأنسجة الزيتية للنبات ، وتسبب مشكلة تحتاج لعناية خاصة عند تقدير المخلفات .

- ٢ — تمثل المبيدات الجهازية مشكلة في غاية الخطورة من جهة خلفاتها ، حيث إن هذه المواد لاتتسلك الطريق المعروف . فالمبيدات الجهازية عند وضعها في التربة تنتقل من منطقة



المجموع الجزرى إلى المجموع الحضرى بعد فترة من الوقت ، دون أن تتأثر بالعوامل الجوية .

٣ — بالنسبة لعدد مكررات التجارب الحقلية يجب تحديدها — بدقة — في التجارب الخاصة بتقدير مخلفات المبيدات على المحاصيل المختلفة . ويتوقف عدد المكررات على الناحية الاقتصادية ، ومدى الدقة المطلوبة في الدراسة والنتائج . وعادة يكفى بثلاثة مكررات لكل معاملة ، حيث إن الزيادة في عدد المكررات تؤدي إلى زيادة العينات وزيادة عدد مرات الاستخلاص .

٤ — يجب أخذ العينات بطريقة ممثلة وغير متحيزة . ويتم ذلك بواسطة شخص متعرس ذي خبرة خاصة في هذا المجال . ومن المعروف أن عمليات التحليل الكيميائي لمخلفات المبيدات لا تخلو من جهد ، علاوة على التكاليف العالية ، لذلك فإن صلاحية العينة المأخوذة تعتبر من أهم الخطوات التي تؤثر على التحليل الكيميائي ، وهذه هي أهم النقاط الواجب مراعاتها عند أخذ العينات :

( أ ) يجب أن تكون العينة صالحة Valid ، أى تؤخذ ويتم اختيارها بطريقة معينة ، بحيث تكون كل وحدة من مادة العينة ممثلة للمجموع الكلي للعينة ، وهنا ما يعرف بعشوائية العينة ، حيث تكون هناك فرص متكافئة لأى من وحدات المجموعة ، مثل أوراق النبات الواحد .

( ب ) يجب أن تكون العينة ممثلة للمجموع ، فهي ليست مأخوذة بطريقة عشوائية فحسب ، بل إنها أيضاً مأخوذة بنمجم وتركيب كفيلين يجعل الفروق بين عينة وأخرى من نفس المجموع غير جوهرية . ومن المؤكد عدم إمكان أخذ عينة ممثلة تماماً للمجموع الذى تمثله .

( جـ ) مما لاشك فيه أن الاختلافات الموجودة بين عينة ، أخرى ، وبين قطعة تجريبية وأخرى مزروعتين بمحصول ورق من ناحية تقدير المخلفات تكون أكبر كثيراً من الاختلافات التى توجد بين عينات ثمار التفاح أو البرتقال ، وذلك بسبب المساحات الكبيرة غير المتجانسة من أوراق النبات المعرض للمبيد .

## Pre - analysis

### ٢ — طريقة ما قبل التحليل النهائي

بعد اختيار وأخذ العينة العشوائية الممثلة للمجموع ، والمراد تقدير مخلفات المبيدات فيها أو عليها ، فإن المشكلة الكبرى التالية تتمثل في كيفية عزل المبيد ونواتج تحلله من كل ما يحيط به في العينة المأخوذة . وطريقة الاستخلاص يجب أن تكون مناسبة ودقيقة ، بحيث تعكس تماماً مستوى المبيد في العينة . ولقد اقترح Ham ١٩٥٧ سنة ثلاث طرق لعزل المبيدات ، وهى :

١ — غسل كل العينة بالمذيب المناسب .

٢ — طحن العينة مع كبريتات الصوديوم اللامائية ، ثم استخلاصها بالمذيب المناسب .

وستكلم عن كل من هذه الطرق بإيجاز فيما يلي :

## Chromatographic Separation

### الفصل الكروماتوجرافي

ويشمل الأعمدة الكروماتوجرافية والورق الكروماتوجرافي :-

## Column Chromatography

### أعمدة الكروماتوجرافي

كثير من مواد الأدمصاص لها درجات مختلفة من القطبية . واختيار مادة الأدمصاص المناسبة يعتمد لحد كبير على قطبية المركب نفسه . فالمركبات ذات القطبية المنخفضة يمكن فصلها عن المواد الموجودة في المستخلص ولها قطبية عالية باستخدام أنواع مختلفة من مواد الأدمصاص . أما الكيمائيات ذات القطبية المساوية أو الأكثر من تلك الموجودة معها المستخلصات فيمكن تنقيتها باستخدام مواد لها قابلية كبيرة لأدمصاص المركب المطلوب عزله ، حيث يسمح للمواد المتداخلة بالنزول من العمود وترك المبيد فيه . وبإضافة كمية كبيرة من مذيب قطبي نحصل على انبعاث محل الدراسة والتقدير .

## Paper Chromatography

### ورق الكروماتوجرافي

تستخدم هذه الطريقة عندما يتخلى المستخلص على مركبات غير معروفة في حالة احتواء العينة على أكثر من مبيد واحد . وهي سهلة التطبيق وبسيطة ، كما أنها على درجة عالية من الحساسية ، ولها القدرة على فصل وتحديد العديد من المركبات .

## Gas Chromatography

### الكروماتوجرافي الغازي

وفيها يتم فصل المركبات وهي على حالة غازية ( أبخرة ) تتوزع بين وسط ثابت وآخر متحرك هو الغاز . وفي حالة GLC فإن الوسط الثابت يكون سائلاً غير متطاير موزعاً على وسط صلب . ونجيب معرفة الاصطلاح Retention Volume VR وهو عبارة عن حجم الغاز اللازم لفصل المركب ، وبحسب من المعادلة :  $V_R = t_R \cdot F_c$  ، حيث إن  $t_R$  هي Retention time أو الوقت اللازم حتى يصل المنحنى الخاص بالمركب العضوي إلى قمته . أما  $F_c$  عبارة عن الـ Flow rate الخاص بالغاز الحامل للعينة تحت الضغط المعين والحرارة المعينة المضبوط عليها الجهاز ، ولكل مبيد ظروف خاصة للفصل ..

## Chemical Removal

### الفصل الكيميائي

عندما يكون الفصل الكروماتوجرافي غير كاف ، نظراً لدخول بعض المواد الغريبة في تفاعلات كيميائية مع الأحماض والقواعد والمواد المؤكسدة معطية نواتج تختلف في درجة ذوبانها عن المركب المراد تقديره .. وهناك العديد من الطرق الكيميائية نذكر منها :



## Physical Separation

## الفصل الطبيعي

### Solvent partition

### الفصل الجزيئي

تنظيف العينات بالفصل الطبيعي يعطى كثيراً من الميزات ، وخاصة عندما يكون ذوبان المبيد في أحد المذيبات أكبر من المذيب الآخر ، بينما الشوائب الموجدة تنوب في المذيب الآخر . ويستحسن أن يكون المذيبان المستخدمان غير قابلين للامتزاج مع بعضهما ، بينما يذوب المبيد في الاثنين معاً ، ولكن لكل منهما أفضلية للذوبان في أحد المذيبات . ولقد أثبتت هذه الطريقة نجاحاً كبيراً في فصل المبيدات من عينات الدهون والشموع . والصبغات الموجودة في المستخلصات النباتية يجب التخلص منها قبل عملية الفصل الجزيئي ، حيث إنها تتجزأ وتتوزع في كلتا الطبقتين بدرجات كبيرة .

### Steam distillation

### الطرد البخار

يعتمد على تطاير بعض المبيدات أو نواتج تحللها ، والتي تسمح بفصلها عن المركبات الأخرى الأقل تطايراً .

### Freeznig or Crystallization

### التجمد أو البلور

عند وجود الدهون أو الشموع في المستخلصات يمكن ترسيبها من المستخلصات بعد تركيزها وذلك بغمسها في حمام من الاستيرون المثلج .

### Biological actiity

### التحلل البيولوجي

يمكن التخلص من الدهون بوضع العينة مع إنزيم معين مثل الإنزيم الموجود في غدة البنكرياس ، والذي يمكنه إزالة ٥ جم من الدهون ، حيث تتخلص من ١٠٠ ملليجرام كل ٤٨ ساعة من التحضين .

## Analytical measurements

## ٣ - طرق القياس

### Photometric

### (أ) طرق القياس الضوئي

تعتمد هذه الطرق على الامتصاص المتخصص للطاقة الإشعاعية المنبعثة بواسطة المواد الكيميائية ، وتشمل الأشعة فوق البنفسجية ، وكذلك المرئية أو تحت الحمراء ، وهي معروفة بشدة حساسيتها وتخصصها . ومناطق الضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية أكثر شيوعاً عند تحليل معظم المبيدات ومخلفاتها في المواد الغذائية ، نظراً لأن قدرتها الادمصاصية كبيرة .. وستلقى بعض الضوء على الطرق المتابعة للقياس فيما يلي :

## الأشعة فوق البنفسجية

### Ultraviolet

وهي تختص بقياس المركبات الأصلية أو المتحولة التي تمتص الأشعة فوق البنفسجية ، حيث تكون لها قدرة امتصاص عالية ، أما المواد ذات القدرة المنخفضة ، فيمكن إضافة بعض المواد الصبغية إليها Chromophore حتى يتحول المركب إلى صورة أخرى أكثر حساسية للأشعة فوق البنفسجية . وهذه الطريقة سريعة وحساسة ، إلا أنها تحتاج لتنظيف العينة بدرجة كبيرة .

## الضوء المرئي

### Visible

وهي أكثر الطرق شيوعاً في القياس الضوئي ، وفيها تستلزم إضافة أو العمل على تكوين المجموع الصبغية Chromophoric groups للمبيد أو العينة الغذائية المحتوية عليها ، حتى يحدث تفاعل لوني يمكن قياسه في الضوء المرئي العادي .

## الأشعة تحت الحمراء

### Infrared

وهي من الطرق الممتازة لتحديد مختلف المركبات الكيميائية نظراً لأن امتصاص الطيف لكل مركب أو جزء .<sup>٦</sup> ثابت دائماً و متميز Unique . وقد أمكن بواسطتها تقدير العديد من المبيدات الكلورينية في النسيج الخام المحتوي عليها ، وكذلك لفصل وتحديد العديد من المركبات المتخلقة في التراب والرطوبة . ولقد استخدمت /wieg وأخرون الكروماتوجراف الغازي كوسيلة لتنظيف العينات ، ثم قدر المخلفات كميّاً بالقياس الضوئي باستخدام الأشعة تحت الحمراء .

## الطرق الفلومترية والفلومترية

### Nephelometry & Fluorimetry

في الطرق الفلومترية يجب أن يحتوي المركب على مجاميع جزئية مناسبة وحساسة للتحويل إلى أيونات متشرة وهاتجة excited ، وهذه تقدر بالفلوريسينس لمدة بسيطة من الوقت . أما الطرق الفلومترية ، فلم تستخدم حتى الآن في تقدير مخلفات المبيدات ، نظراً لحاجتها إلى معلق متجانس وثابت . وفي طريقة الفلوريسنت نجد أن المادة تكون لها هذه الخاصية عندما تعطي إلكترونات نشيطة في زمن ضئيل جداً من الثانية . ويمكن جعل المادة ذات صفة فلوريسنية يجعلها تمتص الإشعاع . وبوجه عام لا يمكن إحداث هذه الظاهرة في المركبات التي تقع حزم الامتصاص الخاصة بها في المنطقة القصيرة للضوء الخاصة بالأشعة فوق البنفسجية . ومعظم المركبات الأليفاتية ليست فيها هذه الصفة على الإطلاق . وتغيير الوزن إلى هكسان حلقي يزيد من خاصية الإشعاع .

## ( ب ) طرق التاياس الكهربائي

### Electrometric

تستخدم هذه الطرق على نطاق واسع لقياس مخلفات المبيدات الدقيقة في الفواكه والخضروات ، وهي تشمل الطرق الأيونية Potentiometric ( وهي تعتمد على قياس أي ناتج أيوني مثل الكلورين أو البرومين ، حيث يوضع الكترولود هاليد الفضة في الوسط المراد قياسه ، بالمقارنة مع الكترولود قياسي .

والقيمة التي تمثل الفرق ترتبط بتركيز الكالورين . كما تشمل الطرق الأمبرومترية Amperometric ، وتستخدم عندما يتطلب التحليل درجة عالية من الحساسية ، وفيها يراعى التيار على فولت ثابت عندما ينقطع كميات معلومة من الجواهر الكاشفة والطرق البولاروغرافية Polarographic ، وتعتمد على التحلل الكهربى للجزيئات الدقيقة للمحلول فى خلية مكونة من وحدة صغيرة سهلة ( إلكترود ) الاستقطاب ، وأخرى من إلكترود غير مستقطب . وكمية الفولت المطلوب لعملية التحلل الكهربى توضح طبيعة المواد المتفاعلة ، بينما التيار المشاهد يكون رد فعل للتركيز . وهذه الطريقة مازال استخدامها محدوداً لتقدير مخلفات المبيدات ، نظراً لعدم فهمها وتعقيدها الكثيرة . وتشمل كذلك طرق الكولومترية Coulometric ، وهى طريقة معايرة أصبحت ملازمة للكروماتوجرافى الغازى منذ عام ١٩٦٠ ، والذي يعمل من الممكن تعريف المخلفات نوعياً مع المركبات الكلورينية . أما هذه الطريقة ، فتعتمد على تقطير الكلوريد الناتج من تحليل المركبات العضوية فى منطقة الاحتراق التى توجد فى نهاية عمود الكروماتوجرافى الغازى .. والتى تتحول بفعل أكسدة المبيدات والمواد غير العضوية مثل : ثالى أكسيد الكربون ، والماء ، وكلوريد الأيلروجين ، و ثالى أكسيد الكربون ، أى أنه بواسطة الكروماتوجرافى الغازى تتمكّن من فصل وتعريف العديد من المركبات ، وبهذه الطريقة تتمكّن من تقديرها كمياً ..

وتشمل طرق القياس الكهربى كذلك القابلية للإلكترونات Electron affinity . وفى هذا الجهاز يوجد مصدر للأيونات المنطلقة ، وخاصة على فولتات منخفضة . ويستخدم هذا الكاشف Detector لتحريف المركبات التى تفصل بواسطة الكروماتوجرافى الغازى عن طريق ملاحظة وقت الظهور Retention time ومعدلات امتصاص الإلكترون . وأخيراً تشمل هذه الطرق ما يعرف باسم طريقة التوصيل الكهربى Conductometric ، وهى طريقة معايرة كذلك ، وتستخدم عندما تتوقف التقديرات على التغير فى درجة التوصيل الكهربى للمحلول المراد معايرة . واستخدام هذه الطريقة فى تقدير المخلفات محدود للغاية ، نظراً لاعتمادها على الأيونات فى التفاعل ، وعلى التغير فى درجة التوصيل فى نهاية التفاعل .

### ( ج ) طرق التقييم الحيوى

#### Bioassay

نظراً للاستعمال المتزايد للمبيدات الحشرية فى مكافحة الحشرات يصبغ من الضرورى تقدير الكميات الضئيلة جداً من متبقيات هذه المبيدات ، والموجودة فى الأنسجة النباتية والحيوانية . وعلى الرغم من انتشار الطرق الكيميائية العديدة فى تقدير المبيدات الحشرية ومخلفاتها ، إلا أنه قد لا توجد طريقة حساسة ومتخصصة لتقدير المبيدات ، اخصوصاً فى الأطوار الأولى لاكتشافها ، وبالتالي يصعب الكشف عن الكميات الضئيلة بواسطة الطرق الكيميائية . وتعتبر طريقة التقييم الحيوى للمبيدات من الطرق الحساسة جداً ، والبسيطة الأداء ، والسهلة التنفيذ لتقدير وتقييم المبيدات الحشرية ، كذلك فإنها قادرة على تقدير المثلثات السامة لهذه المبيدات ، ولا يعيبها سوى أنها غير

متخصصة ، وكذلك فإنها قليلة الحساسية لبعض المركبات القليلة السمية .

ومن أساسيات التقييم الحيوى .. مقارنة استجابة الحشرات المعاملة بالمبيدات بمجموعة أخرى غير معاملة تحت نفس الظروف . وهذه الاستجابة تقدر تبعاً لاعتبارات الضربة القاضية ، أو التأثير الصارع Knockdown effect ، أو التأثير القاتل Killing effect .

وتستعمل كذلك الطرق الإنزيمية Enzymatic عندما تكون لأحد المبيدات ، أو منظمات النمو ، أو أى مواد كيميائية أخرى ذات قدرة على تثبيط إنزيم معين ، مثل الكولين إستريز ومن عيوب هذه الطريقة عدم تخصصها لتقدير مبيد معين . ومن أهم مصادر إنزيم الكولين إستريزدم الإنسان ( البلازما ) والحصلان وغيرها . وهنا يمكن تقدير كمية حمض الخليك المتكون من التفاعل ، أو الكولين الناتج ، أو كمية الأستاييل كولين التى لم تدخل فى التفاعل ، وقياس حمض الخليك إما بواسطة قياس التغير فى درجة الحموضة ، أو بعملية التنقيط Titration ، أو بالقياس المانومتري Manometric لقياس كمية ثانى أكسيد الكربون المنفرد من محلول البيكربونات . وهناك طرق لونية لقياس نشاط الكولين إستريز ودرجة تثبيطه بالمبيدات ، مثل : طريقة « هسترين » Hestrin عام ١٩٤٩ ، وكوك 'ook عام ١٩٥٤ باستخدام مادة الهيدروكسيل أمين التى تتفاعل مع الأستاييل كولين المتبقى لتكوين Acetylcholinomycin . وهذا يكون معقداً ملوثاً مع الحديد Ferric acetylcholinomycin وجود أيونات الحديد .

## Radiometric

### ( د ) طرق القياس الإشعاعى

بدأ حديثاً استخدام طرق القياس الإشعاعى لدراسة تركيب المبيدات ، ومنظمات النمو ، والمواد التى تضاف للغذاء ، كما استخدمت فى دراسة مصير هذه المواد فى النباتات والحشرات والحيوانات ثم صممت الأجهزة التى تعتمد على تنشيط النيوترونات ، وتشتمل :

## Radioactive traces

### ١ - المبيدات المخصصة

وبواسطتها يمكن دراسة التفاعلات الكيميائية المعقدة للمبيدات فى المواد الغذائية ويشمل ذلك دراسة معدلات امتصاصها وانتقالها فى الأنسجة وتكسيرها وتمثيلها . ولقد أفادت هذه الوسيلة فى التأكد من كفاءة عمليات تنظيف العينات ومعدلات الاسترجاع والفقء . ففى بعض عينات الموز وجد أن قلة معدل الاسترجاع لبعض المبيدات لا يرجع إلى فقد المبيد ولكن لوجود بعض الشوائب التى تعجب وتثبط القياس بالفلوروسنت .

## Neutron activation

### ٢ - النشاط النيوترونى

وفىها تطلق النيوترونات على العينات المعاملة ، وكذلك المقارنة أو العينات القياسية Standards لتحويل العناصر الثابتة إلى نظائر مشعة غير ثابتة ، وهذه يمكن قياسها كميّاً بعد تعريفها عن طريق جمع وتصنيف الإشعاع الناتج من النظائر المنطلقة من عملية الإطلاق . وفى حالة ما إذا أعطت نوبتان

نفس الإشعاع ونفس الطاقة ، فإنه يمكن التفرقة بينهما بواسطة نصف فترة الحياة  $half\ life$  وقد درست المبيدات الكلورينية بهذه الطريقة ، وكانت حساسيتها حتى ١٠ أجزاء في البليون P. P. b

#### ٤ - تحليل نتائج التحليل والوصيات الواجب مراعاتها

### Interpretations and Recommendations

يجب على الكيميائي وكذلك المسئول عن تجارب الحقل مراعاة جميع الاعتبارات عند بداية تصميم التجربة وفي مرحلة التخطيط لها ، حتى يمكن الحصول على النتائج المنشودة . وعلى سبيل المثال :

( أ ) منحنى الاختفاء *Disappearance Curve* : إذا كان في المتناول معرفة الحد الأدنى المسموح به من مخلفات المبيد على النبات ، فإنه يمكن رسم ما يعرف بمنحنى اختفاء المبيد لكل محصول ، ومنه يمكن معرفة ما يحدث لهذا المبيد في أى وقت بعد المعاملة .

( ب ) العوامل الجوية *Climatic Factors* : تجب مراعاة التغيرات والظروف الجوية التي تسود وقت المعاملة للمبيد ، وأثناء وجوده على النبات أو الغذاء ، ويعمل حساب كل الظروف ، ويرسم منحنى اختفاء لكل حالة ، نظراً لأن سلوك المبيد يختلف باختلاف العوامل الجوية ، مثل : الحرارة ، وضوء الشمس ، والمطر ، والرياح التي تسبب تطاير وانتهار المركبات من على السطوح المعاملة .

( ج ) الفسيل والتنظيف *Washing and Trimming* : كثير من مخلفات المبيدات على الخضروات يمكن التخلص من جزء كبير منها عن طريق التنظيف الطبيعي في الحقل ، وكذلك عمليات الغسيل التي تسبق الاستهلاك .

### رابعا : المشاكل المتعلقة بتقدير مخلفات المبيدات الناجمة

#### Persisting residues

بالرغم من أن معظم المبيدات الحشرية عرضة للزوال تحت ظروف الحقل ، إلا أن الكثير منها ، خاصة المصنعة ، تبقى في داخل أو على سطح النباتات لمدة طويلة وبكميات متفاوتة . وعلى القام بعمليات التحليل أن يقدر كمية السم في الأجزاء النباتية المختلفة .. وهذه قد تكون في حدود ميكروجرامات قليلة من المبيد العضوي في سنبله قمح ، أو كبدة بقر ، أو أنابيب مليجي لحشرة ما .. إلخ ، أو غيرها من المواد المعقدة الحاملة لرواسب المبيد الحشرى ، وهذه المواد عند تحليلها نجد أنها تحتوي على كميات متفاوتة من المواد القابلة للذوبان والمستعملة لاستخلاص المبيدات التي تدخل في المستخلص النهائي للمبيد ؛ مما يزيد من تعقيد عملية التحليل ، مثل : الأحماض العضوية ، والشموع والزيوت ، والبروتينات ، والمواد المكونة للصمغ ، مثل : الألديدات ، والأحماض الأمينية .

وعليه .. فإن المبيد الحشرى الموجود في المستخلص النهائي يجب تحريره أولاً من هذه المواد الدخيلة



قبل إجراء عملية التقدير . وعلاوة على ذلك .. فقد يقابل الكيميائي المشتغل بتحليل المبيدات بصعوبة أخرى تنشأ عن وجود مركبات ناتجة من تفاعل المبيد الحشرى نفسه بعد تعرضه لعمليات التمثيل داخل أنسجة النبات أو الحيوان . ومن هنا يصبح واجب الكيميائي ليس فقط إيجاد طريقة حساسة لتقدير المبيد ، ولكن تخميره من كل الشوائب الموجودة في العينة ، وكذلك مراعاة تأثير العديد من العوامل خاصة :

## ١ - خواص التخلل

### Penetration

لمدة بقاء المبيدات المتخللة على الأجزاء المختلفة من النبات أهميتها بالنسبة لمكافحة الحشرات ، وكثيراً ما تتخلل رواسب المبيد على سطح النبات إلى الداخل ، ومن ثم يصبح واجب القائم بعملية التحليل تعقب مصير المواد المترسبة أو المتخللة على السطح أو داخل الأجزاء النباتية المعاملة . وعند تقدير المواد المتخللة من المبيد على ثمار الموالح وجد أن ٨٥٪ من المادة المترسبة على سطح الثمار عقب عملية الرش تفقد بعد ٣ أسابيع ، ولا يمكن تقديرها بالطرق التحليلية المتاحة . ومعظم هذه المواد المتخللة نجدها متركزة في الغدد الزيتية أو فجوات القشرة . وحيث إن عصير البرتقال المحضر تجارياً يحتوي على ٠,٠٣٪ من الزيت ، فمن الأهمية بمكان تقدير نسبة المواد المتخللة من المبيد في هذا العصير . وقد وجد مثلاً أنه بينما كانت كمية المواد المتخللة في الثمار ٠,٤٥ ، جزء في المليون ، أى ما يساوى ٢٠٤ ميكروجرام ، كانت الكمية الموجودة في العصير في هذه الحالة ٠,٠٤ ، جزء في المليون ، أى ما يساوى ٢٠ ميكروجرام .

### ملحوظة

قد تكون هناك علاقة بين الضغط البخارى للمادة وسرعة تطاير متخلفاتها على سطح النبات ، فمثلاً الد . د . ت أكثر بقاء على النباتات ، لأن ضغطه البخارى أقل من اللدلين ، إلا أن هناك عوامل كثيرة تتدخل في دقة أو صلاحية هذه العلاقة مثل حجم جزيئات المادة ، ووجود المواد اللاصقة ، ونوع المواد الحاملة .. إلخ .

## ٢ - تدهور وثبات المواد المتخللة من المبيد على النبات

### Degradation and Persistence

تختلف درجة ثبات رواسب المبيد من على سطح النبات حسب طبيعة السطح ونوعه ( ثمار أو أوراق ) وكذلك نوع النبات نفسه . وعلى العموم .. فإن كمية المواد المتخللة على نبات معين تتناقص بمضى الوقت . وتتوقف كمية النقص على كمية الراسب المتخلف عقب عملية الرش Initial deposit ( وهو يختلف حسب التركيز وجهاز الرش ونوع الشبوري ) ، وعلى ذلك .. فإن نسبة اختفاء الراسب تختلف في الثمار عن الأوراق . فعلى ثمار الموالح نجد أن اختفاء الراسب في المبيدات العضوية المصنعة يكون سريعاً بعد عملية الرش حتى ١٧ - ٢٥ يوماً ، ثم تبطيء السرعة بعد ذلك

بعض الوقت ، وذلك نتيجة تظلل المبيد لقشرة الثمار . وهذه النظرية يمكن تطبيقها على الثمار الشمعية والزيتية ، بينما لوحظ على الأوراق تناقص رواسب المبيد تدريجياً واختفائها تماماً بعد ١٤ - ٣٠ يوماً . وقد يرجع اختفاء رواسب المبيد إلى تطاير المركب بتأثير العوامل الجوية ، أو تظلل المبيد في الأجزاء النباتية وتكوين مركبات أو مشتقات جديدة لا يمكن تقديرها كيميائياً بالطرق المتبعة لتحليل المبيد الأصلي .

### Composition of formulations

### ٣ - كيب المكونات التجارية للمبيد

من العوامل الهامة التي تقابل القائم بعملية التحليل هو تحديد مكونات المركبات التجارية للمبيد ، فالمستحضرات السهلة التكوين يخلطها اللدنين ، بينما د. د. ت التجارى يحصى على ثلاث أنواع من المشابهات : ومن ثم يجب اتباع الطريقة الصحيحة لتصوير المشابه بالرابا فقط . ويمكن التأكد من نقولة المركب بعمل بعض الاختبارات الوصفية الدقيقة ، مثل : منطقة الانصهار ، ودرجة الغليان .. الخ .

### ٤ - الطلبات اللازمة للطريقة المثل للتحليل

الطريقة المثل للتحليل عادة تكون متخصصة لمبيد معين ، أى لا تستعمل مع غيره من المبيدات ، وهذه عادة حساسة . وعموماً فالطريقة المثل يجب أن تكون سهلة وسريعة الإجراء يوجد كثير من الطرق لتقدير مخلفات المبيدات بعد عزلها من على النبات المعامل في حالة نقيه . وطرق تقدير المبيد في حد ذاته ليست من الصعوبة بمكان ، وإنما المهم إيجاد الطرق المناسبة لعزل المبيد عن الأجزاء النباتية المعاملة . ويجب أن يكون معلوماً أن لكل مبيد طريقة خاصة للفصل عن الأجزاء النباتية المختلفة وعليه .. فقبل تقدير المواد المتخلفة يجب تحديد الطريقة المناسبة في عزل واستخلاص المبيد من الأجزاء النباتية حتى يمكن تقديره .

### Rule of tens

### ٥ - قاعدة العشرات لأخذ العينات

وضعت المنظمات المسئولة القاعدة التالية لأخذ العينات إذا كان الغرض تقدير مخلفات المبيدات على المحاصيل :

### Treated

### (أ) القطعة التجريبية المعاملة

أخذ عينات من محاصيل عشرة حقول مختلفة ، ولكنها معاملة ، ويتم ذلك بأخذها من عشر مناطق مختلفة تحدد حسب طبيعة المحصول وتوزيعه الجغرافى . وإذا كان المحصول مزرعاً في منطقة محدودة ، فيمكن أخذ العينات العشر من منطقتين أو ثلاث تمثل المساحة كلها . ويجب جمع العينات في وقت الحصاد الطبيعي للمحصول .

### (ب) القطعة التجريبية غير المعاملة :

تؤخذ عشر عينات من حقول غير معاملة بالمبيد وهذه يجب أن تكون ماثلة للظروف المأخوذة منها

العينات السابقة ( المعاملة ) ، ويفضل في مثل هذه العينات أن تؤخذ من حقول ليس لها تاريخ ثابت في المعاملة بالمبيدات سواء عن طريق الرش ، أم التعفير أما معاملة التربة . وهذه الحالة النموذجية نادرة الوجود . وإذا لم يتوفر وجود القطعة التجريبية السليمة ، فعلى القائم بعملية التحليل مراعاة احتمال تداخل المعاملات السابقة في نتائج التحليل ، وهذه قد تؤدي إلى إعطاء بيانات عن كميات المواد المختلفة من المبيد .

## Fortified

## ١ جـ ) العينات المقواة

تؤخذ عشر عينات تأكيدية مماثلة للعينات الأخوذة من المقارنة ، وتجري عليها تجارب تأكيدية ، حيث يؤخذ المستخلص الخالي من المبيد المستعمل ، وتضاف عليه كميات معلومة من هذا المبيد . ويجب استعمال المركب النقي في هذه الدراسة . تجرى هذه التجارب التأكيدية باستعمال خمسة تركيزات مختلفة ومزدوجة تغطي المدى السام للمركب (Toxic range) فمثلاً في حالة دراسة مركب درجة سميته منخفضة نوعاً ، مثل الـ د . د . ت ( ٧ أجزاء في المليون ) تكون التركيزات في حدود : ٠.٥ ، ١ ، ٢ ، ٤ ، ٨ أجزاء في المليون ، بينما في حالة المركبات الأكثر سمية ( الفوسفورية ) تضاف التركيزات في حدود ٠.٠٥ ، ١ ، ٢ ، ٤ ، ٨ ، ١٠ أجزاء في المليون من المركب .

النتائج التحليلية الأخوذة من المجاميع الثلاث السابقة تعتبر كافية لإعطاء فكرة عن مدى تواجد مخلفات المبيد على أو في داخل محصول معين .

## ملحوظة

أحياناً يمكن تقدير كمية مخلفات مبيد معين بطريقة حساسة ، ومثال ذلك : عند استعمال رطلين من مركب الديلدرين رشاً لمقاومة آفة في فدان من أشجار الموالح الناضجة ، فإذا فرض أن الفدان به ٩٠ شجرة ، وبكل شجرة ١٠٠ ألف ورقة ، وكل ورقة بها ٥٠ سم<sup>٢</sup> كمساحة سطح ، يمكن بطريقة الحساب تحديد أن كمية الراسب النهائي من المبيد حوالي ٢ ميكروجرام لكل سم<sup>٢</sup> من المسطح . وهذه الكمية مفروضة نظرياً على اعتبار أن كل المبيد المستعمل قد سقط على الأوراق فقط ، ولم يقع جزء منه على الأرض أو الثمار أو الجنوع ، أو فقد بواسطة الرياح . وهذه العوامل من الممكن أن تنقص كمية المواد المترسبة على الثمار إلى النصف ، أي تصبح ١ ميكروجرام/ سم<sup>٢</sup> . وبطريقة مشابهة يمكن حساب أن كمية المواد المترسبة على الثمار تكون حوالي ٣ أجزاء في المليون أي تساوي ١٣٦٢ ميكروجرام لكل رطل واحد من الثمار الجافة .

## خامساً : الاعتبارات الواجب مراعاتها قبل أخذ العينة

كثيراً ما تطلب التحليلات المختلفة في النطاق المختلفة بيانات مختلفة عن مخلفات المبيدات على محصول معين ، وذلك يرجع إلى الصعوبات العديدة التي يقابلها القائم بعملية التحليل واختلاف المقاييس الواجب اتخاذها قبل أخذ العينات . لذلك تجب مراعاة الاعتبارات الآتية قبل أخذ العينات ، حتى يمكن أن تتوحد المقاييس بقدر الإمكان .

## ١ - نوع المواد المعاملة

ثبت أن لطبيعة وتركيب السطوح المعاملة تأثير كبير على درجة احتفاظها بمواد الرش أو التعفير ، وكذلك على طول بقاء المخلفات عليها . فالسطوح النباتية الشمعية أو الزيتية الملمس تحتفظ بالزيوت والمواد الصلبة المترسبة عليها بدرجة أكبر ، وبذلك تختلف كمية المادة المترسبة من محلول الرش أو مسحوق التعفير باختلاف العائلات النباتية ، بل الأصناف والأنواع المختلفة ، فوجود الشعر على الأوراق ، أو المواد الشمعية ، أو القشرية ، أو التركيب المسامي له تأثير كبير على درجة احتفاظ الورقة أو الثمرة بمواد الرش وعند دراسة تأثير نوع النبات وجد أن كمية الرواسب المتخلفة على الأوراق للبرتقال أكبر منها على أوراق الليمون بحوالى ٧٤٪ . علاوة على هذا .. فالأجزاء المختلفة من النبات الواحد قد تحتفظ بكميات مختلفة من الرواسب ، فقد وجد مثلاً أن كمية الرواسب الأولية من محلول الـ د . د . ت فى الكيوسين والمرشوشة على شجرة موالح تختلف فى الجهة الشمالية من الشجرة عنها فى الجهة الجنوبية جدول ( ٣ - ١ ) .. كما أن كمية الراسب تختلف فى الثمار عنها فى الأوراق . وليكاثباتية عملية الرش والتعفير علاقة كبيرة بكمية الراسب .

جدول ( ٣ - ١ ) : اختلاف كمية الراسب من المبيد باختلاف مكان أخذ العينة .

جزء العينة	كمية المترسب من الـ د . د . ت ( ملجم/ سم ٢ )		النسبة المئوية للمترسب
	بعد يوم	بعد ٨٦ يوماً	
الشمالي	١١ , ٩	٣ , ٤	٧٩ , ٤
الجنوبي	١٢ , ٨	١ , ٥	٨٨ , ٢

## ملحوظة

يلاحظ أن المواد القابلة للذوبان فى الزيوت والشموع مثل معظم المبيدات العضوية المصنعة قد تتخلل الطبقة الشمعية أو الزيتية على السطوح النباتية بسرعة مع احتمال ظهورها ثانية على السطح لمدة أخرى ، فالكيوسين المترسب على أوراق الموالح يتخلل السطح بسرعة ، ثم يظهر على السطح مرة أخرى بسرعة كذلك . وحدث نفس الشيء مع المركب الـ د . د . ت فى محلول الكيوسين ، فى حين أن الـ د . د . ت على صورة مسحوق التعفير اختفت تدريجياً بعض الوقت . وتعرف ظاهرة معاودة ظهور المبيد على السطح مرة أخرى بالـ Resurgence .

## ٢ - تاريخ المعاملات السابقة

فى جميع الطرق المثبتة لتحليل مخلفات المبيدات يجب معرفة تاريخ المعاملات السابقة ، وإن أمكن

تقدير عامل ثابت لها يسمح بتعويض النتائج . وهذا التقدير يشمل تقارير ثابتة عن معاملات التربة ، مثل : التسميد ، ومقاومة آفات التربة ، واستعمال منظمات النمو ، مثل ٢ ، ٤ - د ، ونوع المواد المساعدة التي استعملت في محاليل الرش . ومثل هذه المعلومات قد تكون ذات قيمة كبيرة بالنسبة للقائم بالعملية . وبالرغم من عدم وجود دليل ثابت على أن مثل هذه المعاملات قد تسبب تلوثاً للنباتات الحولية والمستديرة لعدة سنوات بعد المعاملة ، إلا أن احتمال التلوث لا يمكن تجاهله بأمان في التجارب الدقيقة . فمن المعروف أن بعض المبيدات الحشرية ، مثل : الد . د . ت ، وال BHC ، ومعظم المبيدات غير العضوية قد تبقى في بعض أنواع التربة لعدة سنوات ، وعلى ذلك .. فاحتمال امتداد بقاء المبيد داخل النباتات المزروعة لا يمكن تجاهله . هذا النوع من التأمين في التحليل ذو قيمة خاصة إذا كانت عمليات التحليل تعتمد على تقدير المركب على أساس مجموعة كيميائية معينة ، ومثال ذلك تقدير الكلورين الكلي ، والطرق التي تعتمد على تقدير الفوسفور الكلي أو مركبات من أى مصدر آخر . وعليه .. فمن الواجب استشارة القائم بعملية التحليل قبل إجراء التجارب والمعاملات المختلفة ، حتى يتجنب العمل في حقول قد تعطى عيناتها نتائج مشكوكاً فيها . وإذا لم يكن في المستطاع تحقيق ذلك يجب إمداد وتحويل القائم بعملية التحليل ببيانات كافية ، حتى يمكن تكوين فكرة سابقة عن مدى الخطأ والتباين الذي قد يوجد في عينات مابعد المعاملة . وتلزم ملاحظة أن القطعة المعاملة يجب ألا تكون قريبة أو ملاصقة لقطع أخرى معاملة بنفس المبيد تحت الاختبار ، خاصة إذا كانت معاملة بمزيجات مختلفة أو مخاليط مختلفة ، أو في حالة المعاملة بمبيد قريب من النوع المستعمل في التجربة . وفي الواقع فإنه من النادر ضمان هذه الحالة المثالية ، إلا أنه يجب اتخاذ كل الاحتياطات الممكنة لضمان نقاوة أو نظافة العينات التي ستجمع بعد المعاملة للتحليل . ونجب ملاحظة أن عدم مراعاة أو تقدير هذه العوامل كثيراً ما سبب ارتباطات كثيرة في دراسات سابقة للمواد المتخلفة .

### ٣ - اختلاف وتنوع العينات الحية

تنوع العينات الحية قد يكون أهم عامل ضمن الاعتبارات الواجب مراعاتها قبل أخذ العينة . وعدم مراعاة هذا العامل قد يسبب أكثر وأفدح الأخطاء في برنامج التقييم الخاص بمخلفات المبيدات على النباتات .. وهذا التنوع يمكن الحصول عليه بتكرار أخذ العينات من أماكن مختلفة ، علاوة على تنوع العينة من المعاملة الواحدة . ويمكن عموماً تقدير العدد اللازم للمكررات باستعمال التقدير الإحصائي بمصر العوامل الحيوية التي قد تسبب اختلاف نوع العينة ، وعلى ذلك .. فالعينة الأولية التي تقدمها الطرق الإحصائية تتمثل في تقييم التجارب . وعند عدم توفر هذه الطرق ، فإن أمضن مقاييس عن حجم العينات هي أن تكون أكبر ما يمكن ، وعزلها عن بعضها بقدر الإمكان ، وتتحكم في موضع أو مكان المعاملات عوامل عديدة . والمهم في هذه الأماكن أن تكون موزعة جغرافياً علاوة على اختلاف الظروف الجوية واختلاف الطرق الزراعية ، وذلك في حدود المناطق التي تهم القائم بالبحث . وعموماً .. يجب مراعاة الظروف المتناقضة تماماً ، وذلك في التصميم المثالي الواقع

العملية ، علاوة على تكرار المعاملات وحجمها وأماكنها . ويجب عدم الاكتفاء بفصل أو موسم معين ، بل يراعى تكرار التجارب في فصول مختلفة كلما أمكن ذلك .

## Formulation

### ٤ - تركيب المبيد المجهز ( المستحضر )

وجد أن اختلاف تركيب المستحضر من حيث نوع المادة الحاملة Carrier ، أو المواد المحسنة Supplemental ، وكذلك طريقة المعاملة ( رش أو تعفير ) قد تؤثر تأثيراً واضحاً في تحديد كمية الرواسب الأولية ودرجة بقائها على النبات Persistence ، ودرجة تغطيتها Penetration ، كما وجد أن اختلاف المادة المستحلبة Emulsifiers ، أو عامل البلل Wetting agents ، أو تغير درجة الحموضة في مسحوق التعفير بتغير نوع المادة الحاملة يؤثر في صورة المادة المتخلفة ودرجة بقائها . علاوة على ذلك .. فإن بعض مواد البلل تحتوي على هالوجينات مرتبطة في تكوينها ، وهذه في النهاية قد تؤثر على طريقة تقدير الكلورين العضوي في حالة تقدير المواد الكلورينية ، وكذلك قد تحتوي على فوسفور في حالة تقدير المواد الفوسفورية . وقد وجد أن كمية المواد المتخلفة عند رش نباتات الذرة بمستحلبات الـ د . د . ت أكبر منها في حالة الرش بالمعلقات ، كما أن درجة بقائها أكثر في الحالة الأولى أيضاً . هنا .. بينا في مساحيق التعفير كانت كمية المواد المتخلفة من الـ د . د . ت أقل منها في الحالتين السابقتين ، كما وجد أيضاً أن سرعة تغطيل مائة الـ د . د . ت للأجزاء النباتية وسرعة ظهوره ثانية تختلف باختلاف المستحضر ، فمثلاً في المستحلب الكروسي نجد أن الـ د . د . د . ت سريع التخلخل وسريع الظهور ثانية ، بينما المستحلب الزيتي يكون سريع التخلخل ، بينما يبطؤ الظهور مرة أخرى جدول ( ٣ - ٢ ) ، بينما في مساحيق التعفير القابلة للبلل نجد أن الـ د . د . د . ت بطيء التخلخل ، وقد يظهر ثانية على السطح .

جدول ( ٣ - ٢ ) : مقارنة تغطيل بعض المبيدات الحشرية في ثمار الموالح .

نوع المبيد	الصورة المجهزة	سلوك المواد المتخلفة
د . د . ت	مستحلب كروسي	تغطيل سريع ، ويظهر ثانية بسرعة
	مستحلب زيتي	تغطيل بطيء ، ويظهر ثانية ببطء
ديلدرين	مساحيق قابلة للبلل	تغطيل بطيء وقد يظهر ثانية
	مستحلب الزناول	تغطيل سريع ، وقد يظهر ثانية ببطء
باراثيون	مستحلب زيتي	تغطيل سريع ، ويظهر ثانية وبدرجة بسيطة
	مساحيق قابلة للبلل	تغطيل سريع ، ويظهر ثانية وبدرجة بسيطة
نوفاكرون	مركز قابل للذوبان	تغطيل سريع ، ولا يظهر ثانية

٤ الماء

## ٥ - توحيد طريقة المعاملة

من الصعوبة بمكان ضمان توحيد المعاملة للمبيد الواحد في الحقل ، حتى ولو كانت المعاملة على شجرة واحدة أو ياردة مربعة من التربة ، فقد وجد أن أدوات الرش أو التغير المختلفة تعطي كميات متفاوتة من المواد المترسبة أو المتخلفة من المبيد ، وعليه .. فمن الواضح أن نوع الآلة المستعملة في الرش يجب أن يكون موضع الاعتبار عند دراسة المواد المتخلفة من المبيدات .

## ٦ - العوامل الخارجية المحيطة

العوامل الخارجية المحيطة بالنباتات المعاملة قد تؤثر تأثيراً واضحاً في كمية المخلفات وسلوكها على أو في الأجزاء المختلفة من النباتات المعاملة ( جدول ٣ - ٣ و ٣ - ٤ ) . وحتى في وحدة المساحة الواحدة ، فمثلاً الأجزاء النباتية المعرضة لأشعة الشمس المباشرة أو الأمطار أو الرياح قد تحتفظ بكميات متفاوتة من المواد المتخلفة ، علاوة على ذلك .. تكون دراسة الآثار أو المخلفات الموجودة في مكان المعاملة من أي مبيد آخر من الأهمية بمكان توضيحاً للصورة .

جدول ( ٣ - ٣ ) : تأثير مضاعفة الجرعة على نسبة المواد المتخلفة من مبيد الباراثيون على ثمار البرتقال .

الجرعة وطل / ١٠٠	كمية المادة المتخلفة ( بالجزء في المليون ) على قشرة البرتقال	كمية المادة المتخلفة على القشرة بعد ١٦٠ يوم من المعاملة
٠,٢٥	١,٦	٩,١
٠,٥٠	٨	٣,٦
٠,٧٥	١٣	

جدول ( ٤ - ٣ ) : تأثير اختلاف المناطق على نسبة المواد المتخلفة في اليرسج والشليك .

المحصول	المخلفة	كمية الكلورين ( بالجزء في المليون )
اليرسج	جنوب كاليفورنيا	٣٠٠
	شمال كاليفورنيا	١٨٠٠
الشليك	جنوب كاليفورنيا	٢٥
	شمال كاليفورنيا	٢

## ٧ - توفر القطع التجريبية غير المعاملة

### Untreated

يجب توفر عدد من العينات غير المعاملة أو المقارنة المتأثلة تماماً في جميع صفاتها وخواصها للعينات المعاملة . هذه العينات يجب أخذها من حقول غير معاملة ومجاورة تماماً للقطع المعاملة ، مع ملاحظة حمايتها تماماً من التلوث بالمعاملات . وإذا كانت العينات من أجزاء خصرية يجب أن تؤخذ من نفس العمر ومن نفس المنطقة النباتية ، كما في حالة العينات المعاملة . وكذلك إذا كانت العينات من التربة يجب ملاحظة تماثل الظروف في العينات المعاملة . وكذلك إذا كانت العينات غير المعاملة للحاجة إليها في التحليلات الخاصة . كما يلاحظ في حالة تقدير المواد المترسبة الأولية أن تجمع العينات اللازمة إن أمكن من قطع المعاملات قبل المعاملة مباشرة .

يتضح مما سبق .. أن محاولة الحصول على نتائج صحيحة للمواد المتخلفة من المبيدات من تجارب جارية ومصممة أصلاً على نتائج بيولوجية قد تعطي نتائج مضللة للغاية ، وأنه للحصول على نتائج سليمة للمواد المتخلفة يجب تصميم تجارب خاصة بها ، مع مراعاة العوامل السابقة في مجموعها .

## سادساً : الاعتبار الواجب مراعاتها عند أخذ العينات

### Sampling

العينات التي تؤخذ للتحليل يجب أن تكون ممثلة تمثيلاً حقيقياً للمجموع . وهذه تحتاج إلى خبرة ومراعاة . وعموماً .. يجب مراعاة الاعتبارات الآتية في هذا الخصوص :

## ١ - حجم العينة

### Size of Sample

عند أخذ العينات من نباتات حية أو منتجاتها يجب أخذ كمية كافية من المادة لتعويض التباين والتنوع الموجود أصلاً في العينة . ويمكن الحصول على هذا التعويض عندما نجد من نتائج التحليل أن كمية المبيد الموجود في وحدة وزنية معينة من العينات أصبحت ثابتة باضطراد الزيادة في حجم العينة . كما يمكن تحديد الحجم المناسب بالتحليلات الإحصائية إذا عرفت مقاييس مضبوطة لدرجات التباين في العينة . وحيث إن هذه المقاييس من الصعب الحصول عليها ، فينصح عادة أن يكون حجم العينات على الأقل عشرة أمثال الحجم المطلوب فعلاً لتحليل العينة . ولكي تكون العينة ممثلة تمثيلاً حقيقياً للمعاملة يجب توفر عاملين أساسيين :

الأول : هو أخذ العينات عشوائياً ، بحيث تؤخذ من كل حقل ( جزء من الحقل المعامل ) دون تمييز . الثاني : أن تكون العينة الممثلة للمجموع ذات حجم كبير ومتشابهة تماماً ، أي أنه عند أخذ مجموعة من العينات من المجموع الكلي يجب ألا يكون هناك فرق مميز بين المجموعات المختلفة . وعموماً .. يجب مراعاة الاعتبارات الاقتصادية لتقدير حجم العينة .

## ٢ - مكررات العينة

### Replication of sample

يحدد نظام جمع العينات ومكرراتها عدة عوامل أهمها : الاعتبارات الاقتصادية ، وتوفر العمال ،



ومدى الإمكانات والاستعدادات المتوفرة في معامل التحليل . وعموما ، وكقاعدة عامة يمكن القول إن كل معاملة حقلية يجب تكرارها على الأقل ثلاث مرات . ويجب على الأقل أخذ ثلاث عينات من كل تكرار ، وعلى ذلك .. فكل معاملة حقلية تعطى على الأقل ٩ أو أكثر من العينات .

### ٣ - الوقت وعلاقته بسلوك المواد المتخللة

اقترح Gunther التعاريف المميزة الآتية بالنسبة لسلوك المواد المتخللة على النباتات :

مواد متخللة سطحية Extra surface residues ، وهي مخلفات المبيدات المتصصة على الطبقة الشمعية السطحية أو كيو تيكل الأجزاء النباتية .

مواد متخللة في الكيو تيكل Cuticular residues ، وهي المواد الذائبة أو الراقدة في الطبقة الشمعية لكيو تيكل النبات أو الأجزاء النباتية .

مواد متخللة تحت الكيو تيكل Sub cuticular residues ، أي المواد المتخللة للأجزاء النباتية تحت طبقة الكيو تيكل ، مثل : لب التفاح ، أو الطبقة البيضاء في قشرة ثمر الموالح .

وقبل الاستعمال الواسع لمادة الـ د . د . ت كانت المواد المتخللة من المبيدات على الأجزاء النباتية تعتبر سطحية تماماً لأن - وكما هو معروف - معظم المبيدات المستعملة كانت في ذلك الوقت مركبات غير عضوية ، أو مخاليط غير قابلة للذوبان في الشموع النباتية ، وكان احتمال وجود بعض المركبات العضوية المستعملة ذات القدرة على التخلل تحت سطح النبات يهمل لأنخطاء في التحليل ، ولم تؤخذ النتائج موضع الاعتبار الجدى . ومن ضمن المواد المعروفة التي كانت مستعملة في ذلك الوقت ولها هذا السلوك : مركب الروتينون ، والنيكوتين الحر ، ومخاليط البيرثرين ، وبعض أملاح الداي نيترو ، ثم كانت لانتشار استعمال مركبات الـ د . د . ت وسادس كلورور البنزين ومشتاباته ، ثم المركبات الفوسفورية العضوية وغيرها من المبيدات المعاصرة أن تبيأت الأفكار للاقتراح القائم أن معظم المبيدات العضوية غير المائية يتوقع لها أن تتخلل الأجزاء النباتية غير المائية ، وأن سرعة ومقدار هذا التخلل يتأثر بعدة عوامل عديدة من أهمها وأكثرها شيوعاً :

( أ ) طبيعة وسمك الكيو تيكل .

( ب ) تركيب ووضع الثغور وغيرها من الفتحات داخل الكيو تيكل .

( جـ ) طبيعة وموضع الطبقات المحيطة تحت الكيو تيكل .

وعليه .. يمكن توقع أن تكون ثمر المحاصيل المائية الرقيقة القشرة ، مثل : العنب والطيماطم أقل عرضة لهذا النوع من التخلل الذي يعتمد أساساً على تفضيل هذه المبيدات للذوبان في مكونات الطبقة الشمعية للكيو تيكل ، أو الطبقة اللاصقة تحت الاختبار . علاوة على ذلك .. فإن عملية التخلل وغيرها من العمليات يجب عدم استبعادها كوسيلة لدخول المبيد وتخلله الأجزاء النباتية . وقد

يكون هذا تعليلاً للكفة غير المرغوبة الناتجة من استعمال سادس كلورور البنزين على ثمار التفاح والبطاطس .

ويستنتج من الاعتبارات السابقة أن عنصر الوقت أو تحديد ميعاد أخذ العينات للتحليل من الأهمية بمكان ، وأحياناً يؤدي تجاهل هذا العامل إلى عدم صلاحية وإمكانية الاعتماد على نتائج التحليل . وإذا كان المطلوب تقدير المواد المتخلفة وقت جمع المحصول أو أثناء تخزينه أو قبل استهلاكه ، فإن ميعاد أخذ العينة للتحليل يعتبر ذا قيمة علمية ، علاوة على أنه إجابة طبيعية للأسئلة العملية الخاصة بالمدة اللازمة لاختفاء وتلاشي المواد المتخلفة في المواد الغذائية للدرجة الآمنة للاستعمال . وقد اقترح Gunther أيضاً الاصطلاحات الآتية :

( أ ) المواد المتخلفة عن جمع المحصول *Harvest residues* .

( ب ) المواد المتخلفة على أو داخل المحصول الناتج في أي وقت بعد جمعه وقبل استهلاكه *Post harvest residues* .

( جـ ) المواد المتخلفة الموجودة في وقت استهلاك المحصول ، بصرف النظر عن شكله *Terminal residues* .

#### ٤ - العامل النفسي للاختبار

من أهم الأخطاء الشائعة : النشل في أخذ العينات العشوائية . وهذه ترجع إلى عامل الاختيار للاشعوري . فقد يختار الباحث أنواعاً من الثمار أو أوراقاً ذات حجم معين ، وعلى ذلك يمكن تقليل تأثير هذا العامل عن طريق جمع العينات بواسطة ثلاثة عمال .

#### ٥ - تخزين العينات قبل عملية التجهيز

الفترة من وقت جمع العينة وتحليلها ، أي عملية نقل المواد المتخلفة في الأنسجة النباتية إلى المذيب المناسب ، قد تؤثر بوضوح على النتيجة النهائية للتحليل . وقد وجد أن إزالة النبات المعامل من ظروف النمو الموجود فيه غير كاف لتغير ظروف المادة المتخلفة . فمثلاً قطع تفاحة معاملة بمبيد ما ليس من الضروري أن توقف هذه العملية ( تخلل المواد المتخلفة داخل الثمرة ) ، أو توقف عملية تمثيل أو اختفاء المبيد ، وبناء عليه .. فإن أضمن طريقة هي وضع العينات المجموعة في أكياس من القطن ، أو برطمانات ، أو أي أوعية مناسبة ، ثم تخزن بعد ذلك في ثلاجات بأسرع ما يمكن على درجة حرارة ٥ - ١٠ °م ، وذلك في حالة التخزين لمدة قصيرة . أما إذا تأخرت عملية التحليل لعدة أيام ، فيجب أن يكون التخزين على درجات حرارة تحت الصفر ( - ١٠ إلى - ٣٠ °م ) . وعلى العموم .. تتحدد مدة وطريقة التخزين تبعاً لنوع المبيد تحت الاختبار . ففي حالة الأجراء النباتية المحتوية على مبيدات سريعة التطاير ، مثل الباراثيون ، أو النيكوتين ، يجب أن تكون مدة

تخزينها أقصر ما يمكن ، وإلا فإن هذا التخزين سيكون سبباً في فقد المادة المراد تحليلها . وإذا لم يكن في الإمكان تلافى عملية التخزين ، ففي هذه الحالة يجب أن يكون التخزين في أوعية محكمة الغلق ، حتى يمكن تلاشي الفقد عن طريق التطاير .

#### ٦ - عوامل متنوعة

طريقة جمع العينات قد تتأثر بطريقة الرش ، ونوع المحصول ، ونوع الاستهلاك . فلكل محصول نظام خاص في جمع العينات . فعند رش محصول ما من الجو ، فإن طريقة توزيع المواد المتخلطة تختلف عنها في حالة الرش من آلات أرضية .

#### ٧ - إمساك الدفاتر

#### Book Keeping

تبدأ عملية إمساك الدفاتر من وقت جمع العينات . ويلاحظ أنه قد تتداخل أهد كثيرة في عملية جمع العينات وحفظها وتحليلها . وهناك اختلافات واحتمالات كثيرة للخطأ . لذلك يجب وضع أكثر من بطاقة على العينة من الخارج ، وربط واحدة بداخل العينة . وهذا البطاقة تظل موجودة مع العينة في جميع مراحل التقدير .

#### سابعاً : تجهيز العينات

#### Sampling processing

وهي عمليات الفرض منها نقل الميد بطرق طبيعية أو كيميائية من الأجزاء النباتية الموجود فيها إلى المذيب المناسب . وعمليات النقل هذه تسمى الاستخلاص المتوازن ، وليس من الضروري أن تكون كمية Quantitative من الناحية العملية . ويكتفى أن تكون نتائج مكرراتها في حدود  $\pm 0.1$  ، ويجب أن تحدد درجة كفاءة العملية بالنسبة لكل ميد أو مذيب مستعمل ، وكذلك لكل جزء نباتي من العينة المستعملة . واختيار نوع المذيب يتوقف جزئياً على طبيعة وتركيب الجزء النباتي ، وطبيعة وتركيب الميد الحشري تحت الاختبار ، علاوة على اعتبارات السعر ، والإمكانات ، ودرجة الخطورة التي قد تنشأ من استعمال المذيب . فمثلاً يستعمل مذيب مثل النيتروميثان بسبب قوته الانفجارية في وجود القلويات ، وهكذا . ومما يجب ملاحظته أن تكون مادة الميد موزعة بتجانس على أو في كمية من العينة النباتية المختارة . وفي حالة الميديات العضوية غير المتأينة .. فإن معظم المخلفات تكون ذائبة في الزيوت والشموع النباتية ، أو مغطاة بها ، وقد تكون مركزة داخل أو خارج الخلايا النباتية ، وقد تكون بعض الميديات الجهازية قابلة للذوبان في الماء ، وفي هذه الحالة توجد ذائبة في العصير الخلوي للأنسجة النباتية ، وعليه .. فعمليات نقل الميد تحتاج إلى مذيب قادر على إذابة الزيوت والشموع النباتية ، مثل رابع كلوريد الكربون ، أو الكلوروفورم ، والأيزوأوكتان ، وإثير البترول . ونادراً ما يستعمل الماء وكحول الميثانيل ، وأحياناً تستعمل مذيبات مساعدة ، مثل : الأيزوبروبانول ، والنيتروميثان ، والأسيتونتريل . والغرض من ذلك زيادة كفاءة

العملية في الحصول على مستخلص كامل تقريباً . وما يزيد من كفاءة هذه العملية طحن و خلط العينة النباتية جيداً مع المذيب ، ثم استخلاص أو عزل المييد منها بطرق خاصة . وعلى العموم .. يمكن تلخيص أهم الخطوات التي تجرى في التجهيز فيما يلي :

## **Subsampling**

### **١ - تحضير العينات الفرعية**

العينة المأخوذة للتحليل يجب أن تكون ممثلة تماماً للمعاملة المجموعة منها ، حيث تقسم إلى تحت عينات لضمان كفاية التحليل . وعملية التحليل تصبح غير ذات قيمة إذا لم تكن العينة ممثلة للحقيقة . وعملية أخذ العينات الفرعية عملية غير سهلة ، بل تحتاج إلى أجهزة ومهارة خاصة . ويتوقف ذلك على نوع المحصول المستعمل . ومن أمثلة هذه الأجهزة ما يقوم بالتقطيع والتقسير للثائر والطواحين اليدوية ، وأجهزة الخلط ، وأجهزة التقطيع والفرم ، وأجهزة العصر .. وغيرها . وعلى ذلك .. يمكن تجزئة معظم المحاصيل إلى قطع صغيرة للعينات الفرعية بواسطة مجموعة من الأجهزة السابقة . وبعد تقطيع العينة تجزأ كل عينة فرعية إلى أربعة أجزاء ، ويخلط كل جزئين متقابلين ، ثم تقسم بنفس الطريقة إلى أجزاء أخرى ، وتكرر هذه العملية حتى يصل وزن العينة الفرعية إلى الوزن المطلوب للتحليل . وتؤخذ عينة فرعية مزدوجة أيضاً من الأجزاء المرفوضة ، وبنفس الطريقة المتبعة في التقسيم السابق .

تستعمل هذه الطريقة في العينات الصلبة والنصف صلبة . أما السوائل فيمكن تقسيمها بنفس النظام ، مع ملاحظة ضمان مزج مكونات المحلول .

## **Type of processing**

### **٢ - طرق التجهيز**

المقصود بالتجهيز هنا تحضير المستخلص الذي ستجرى عليه عملية التحليل . وتوجد طريقتان متبعتان في التجهيز . الأولى : وتسمى بالطريقة الجافة Dry ، والثانية : تسمى بالطريقة المبتلة Wet . وقبل ظهور المبيدات السارية داخل النباتات ، مثل المبيدات العضوية المحتوية على الفوسفور ، كانت معظم عمليات التجهيز تجرى بالطريقة الجافة كما يلي : تجفف العينة ثم تطحن طحناً مناسباً ، ثم تتم عملية الاستخلاص في جهاز مثل « سوكلست » أو تنقع العينة في المذيب المناسب للمدد مناسبة ، ثم يؤخذ الراشح للتحليل . وعندما ظهرت المبيدات العضوية وجد أن هذه الطريقة غير عملية ، حتى مع المبيدات المعروفة عنها أنها ثابتة ، مثل الـ د . د . ت ، فقد وجد أن أى تغير أو اختلاف في طريقة التجفيف يؤدي إلى اختلاف أو فقد في كمية المييد المقدرة . علاوة على ذلك .. يفضى المبيدات العضوية تفقد نتيجة الحرارة والأبخرة . ونتيجة لذلك جربت الطريقة المبتلة أخيراً بإتمام عملية نقل المييد من العينة النباتية إلى المذيب ، وهذه الطريقة مثل الجافة تحتاج إلى تقسيم العينة إلى أجزاء دقيقة أو فرمها . وتجري هذه العملية في أجهزة خاصة ، مثل الخلاط ، وقد تجري عملية الفرغ مع المذيب مباشرة أو بدونه . فعلى حالة العينات ذات التركيب المائى ، مثل : الطماطم ، والعب ،

فإن عملية الفرغ مع المذيبات غير القابلة للمزج بالماء قد تؤدي إلى تكوين مستحلبات ، وفي هذه الحالة يفضل فرغ العينة الفرعية أولاً ، دون إضافة مذيب ، أو بواسطة مذيب قابل للمزج بالماء ، مثل : الأسيتون أو كحول الأيزوبروبانول . وفي النهاية يضاف المذيب المناسب للعملية . وفي حالة تكوين مستحلبات يجب كسرها . ويتم ذلك بإضافة كمية كبيرة من كبريتات الصوديوم اللامائية ، أو استعمال جهاز الطرد المركزي ، أو يحرك المخلوط على درجة حرارة ١٠° م لمدة ٢ - ٣ أيام في أوعية خاصة محكمة الغلق .

وبعد فرغ العينة الفرعية تنقل إلى أوعية مناسبة محكمة الغلق ، ثم تقلب ميكانيكياً في أجهزة الخلط لإتمام عملية خلط العينة المفرومة بالمذيب من جهة ، ومن جهة أخرى لزيادة تفتيت العينة . وفي النهاية يروق المستخلص ، ويرشح الرائق خلال ورق ترشيح ، ويصبأ في زجاجات مناسبة تخزن فيها حتى ميحد التحليل ، أو حتى عمليات التنظيف التي تجري قبل التحليل .

#### ملاحظات يجب مراعاتها في عمليات الاستخلاص

**أولاً :** المستخلصات المأخوذة من النباتات أو الأجزاء الحيوانية أو الثرية أو اللين تسمى عادة Stripping solutions ، أو المحاليل المحتوية على الميحد للنزوع . وهذا التعريف أقرب من كلمة استخلاص Extraction ، حيث إنه في حالة النزاع يقصد به المحلول الناتج من عملية استخلاص واحدة ، ولا يشترط أن يكون الاستخلاص كاملاً . أما في حالة الاستخلاص .. فالمقصود بها المحلول الناتج بعد عمليات متكررة للاستخلاص حتى تحصل على مستخلص كامل للميحد تحت الاختيار .

**ثانياً :** نسبة المذيب للمادة المراد استخلاصها Solvent/ substrate وجد نتيجة للتجارب أن ٢ سم<sup>٣</sup> من المذيب لكل ١ حجم من المادة النباتية تعطي عملية استخلاص كافية عادة مع قليل من الصعوبات الناتجة من عمليات الاستحلاب .

**ثالثاً :** في حالة تكوين مستحلبات صعبة العلاج توجد عادة أربع طرق للتخلص منها أو كسرها :

١ - زيادة نسبة المذيب للمادة المستخلصة . فقد وجد مثلاً أن بعض أنواع العنب والخرنوخ تحتاج إلى ٤ - ٨ سم<sup>٣</sup> من البنزين لكل ١ حجم من المادة لثمطي مستخلصاً رائقاً بدرجة كافية .

٢ - استعمال مذيب مساعد ، كأن تخلط العينة بمجم مماثل من مذيب مساعد ، مثل : كحول الأيزوبروبانول ، ثم يضاف المذيب المراد استعماله بالنسبة المقررة ( ٢ سم<sup>٣</sup> / ١ حجم من المادة النباتية ) . ويعمل كحول الأيزوبروبانول في هذه الحالة كمذيب مساعد لكسر المستحلب .

٣ - كسر المستحلب ميكانيكياً باستعمال الطرد المركزي ، إلا أن هذه العملية تجري عادة في حالة المحجوم الصغيرة من المستخلصات .

٤ - تغير الجذب بين العامل السطحي للسوائل المستعملة باستخدام مواد معينة يجب اختيارها على أساس قدرته على امتصاص المبيد .

وابها : التحكم في قوة وفرة عملية المرس .

## Efficiency of Processing

### كفاءة العملية

كما هو معلوم يوجد كثير من أجهزة الاستخلاص . وكثير من الطرق المستعملة لهذا الغرض في المعامل المختلفة ، وعلى ذلك ، تختلف كفاءة العملية بين معمل وآخر ، إلا أنها غالباً تعطى نتائج ثابتة في العمل الواحد ، وعليه .. وللحصول على نتائج موحدة يجب توحيد طريقة الاستخلاص ، ثم تقدر عادة كفاءة جهاز الاستخلاص بالمدة اللازمة للحصول على الأتران الخاص بتركيز المبيد بين المذيب والمادة المستخلصة .

فمن المعروف أن تركيز المبيد في المحلول يزداد في الدقائق الأولى من الاستخلاص حتى نصف ساعة ، ثم تظل النسبة ثابتة أو تزيد زيادة طفيفة بزيادة المدة ، وغالباً يوقف الاستخلاص توفراً للوقت والجهد إذا كانت الفترة الأولى كافية لاستخلاص معظم المبيد .

تقدر كذلك كفاءة عملية الاستخلاص بتكرار العملية باستعمال مذهب جديد على العينة التي سبق استخلاصها وتقدير مدى ما يمكن استخلاصه في العملية الثانية . وعادة تعطى عملية الاستخلاص الأولى نسبة عالية تصل إلى ٨٠ - ٩٠ ٪ من الكمية الموجودة في العينة . وعملية الاستخلاص الثانية تعطى نسبة تصل إلى ٢٠ ٪ . وفي الأعمال الروتينية يكفي بالعملية الأولى من الاستخلاص ، بشرط تثبيت مدة الاستخلاص في جميع المعاملات .

## Storage

### ٣ - عملية تخزين المستخلص

يجب حفظ المستخلص تحت ظروف خاصة لئلا يسمح بأي تغير في تركيب المبيد ، حتى يعاد إجراء عملية التحليل . وفي حالة المبيدات المحتوية على الفوسفور ، التي تتحلل بدرجة كبيرة على درجة الحرارة العادية ، خاصة في وجود الرطوبة العالية ، يجب أن يتم التحليل فوراً بدون أي تأخير .

وعلى العموم .. فإنه في العينات والحالات التي لا يمكن تلافي التأخير فيها يجب إجراء عمليات التحليل فيها تحت ظروف واحدة . بعد الترشيح يخزن المستخلص الرائق في زجاجات خاصة ، وتوضع في ثلاجات على درجة حرارة ٣ م . وحتى على هذه الدرجة المنخفضة يكون هناك احتمال لحدوث فقد في كمية المبيد أثناء التخزين . وهذا يجب التأكد منه وتقديره . وعلى سبيل المثال .. فقد أمكن تخزين مبيد البيراثيون النقي في محلول بنزين تحت هذه الظروف لمدة طويلة جداً .. بينما حدث فقد عند تخزين المادة التجارية في مستخلص البنزين الخاص بإحدى العينات النباتية . وقد

وجد مثلاً أن مستخلص البنزين للـب التفاح المحتوى على الباراثيون فقد ٣٠٪ من محتويات الباراثيون خلال ٥ أيام من التخزين على درجة ٥٣ م ، بينما فقد مستخلص البنزين لثريت البرتقال ٢٠٪ من مبيد الباراثيون خلال ١٠ أيام . ويلاحظ أن البنزين هو أحد المذيبات الشائعة الاستعمال ، ولكنه يتجمد على هذه الدرجة . أما في حالة استعمال مذيبات أخرى .. فيمكن التخزين على درجات حرارة أكثر انخفاضاً . وعلى العموم .. فمن المرغوب فيه تخزين المستخلصات على درجات حرارة تحت الصفر إذا كانت مدة التخزين ستطول أكثر من اللازم ، وخاصة في حالة استعمال المبيدات المتطايرة . ويمكن القول بصفة عامة إن المبيدات المحتوية على الفوسفور ليست سهلة التخزين على صورة مستخلصات ، في حين أن المبيدات الكلورينية يمكن تخزينها - وبأمان - في المحاليل ، وعلى درجة ٥٣ م . ومن الأمور التي ينصح بها القائم بعملية التخزين ضرورة عمل اختبار تأكيدي عند تخزين المستخلصات لتقدير نسبة الفقد في المبيد ، وعلاقته بطول فترة التخزين ، وذلك بإضافة كمية معلومة من المبيد إلى مستخلص نباتي خال من المبيد ، تقدر فيه نسبة الفقد على فترات معلومة . والمتبع عادة هو إضافة ٥ ملليجرام من مبيد تحت الاختبار إلى مستخلص ناتج من رطل من المادة النباتية على التقدير .

#### Clean - up

#### ٤ - عملية تنظيف المستخلص قبل التحليل

يوجد كثير من الطرق الدقيقة والحساسة للقياس الكمي النهائي للمبيدات ، وذلك إذا أمكن فصلها من المستخلص في حالتها الأصلية ، أو على صورة مشتقات . وتجب الإشارة إلى أن أصعب مراحل البحث والتحليل الخاص بمخلفات المبيدات تتمثل في محولة فصلها من مستخلصاتها ، واستبعاد المواد الغريبة الموجودة في المستخلصات ، والناجمة عن عمليات تجهيز العينات . وهذه العمليات تسمى بالتنظيف Clean-up ، وهي تشمل كل الخطوات اللازمة لإجرائها للحصول على مكونات المستخلص المرغوب تحليلها وبكميات مناسبة للقياس والتقدير بأي طريقة مناسبة ، بما فيها استخدام الأجهزة . ومن المعلوم أن المبيد الفعال قد يوجد في المادة الحاملة بكميات بسيطة جداً أقل من جزء واحد في المليون ، أو نصف ملليجرام لكل رطل . ومن المؤسف أنه في خلال عملية نزع أو استخلاص المبيد من الأجزاء النباتية قد يتكون خلال هذه العملية مستخلصات نباتية أخرى تصل في حالة الزيتون مثلاً إلى ٣٠ جرام من المستخلصات النباتية لعملية التنظيف ، أو لعملية عزل المبيد المطلوب قبل عمليات التحليل .

ويراعى ملاحظة عدم وجود قاعدة عامة يمكن تطبيقها بالنسبة لمبيد معين على مجموعة من النباتات ، أو بالنسبة لمجموعة من المبيدات على نبات معين . فلكل مبيد سلوك خاص على كل نبات أو جزء نباتي مختلف ، وعليه .. فإن تحليل مخلفات المبيدات يتم بناء على دراسات سابقة جرت فيها مختلف الطرق المتاحة للتنظيف قبل عمليات التحليل .

#### ٥ - عمليات التحليل ( قياس تركيز المبيد )

أول خطوة لتوضيح الخطورة المرتبطة بالمواد المتخلفة عن المبيدات تتمثل في إيجاد ونشر نتائج

التحليلات الخاصة بالخللغات على أو في المحاصيل العاملة وقت الحصاد الطبيعي لكل محصول ، وتوضح مدى بقاء أو نبات هذه الخللغات داخل المواد الغذائية . وخلال السنوات العشر الماضية دأبت مجموعة من المنظمات الدولية ، علاوة على الجامعات ومعاهد البحث العلمى في مختلف أنحاء العالم ، على التعاون والبحث في مجال إيجاد أنسب الطرق وأفضلها لتقدير خللغات المبيدات على المواد الغذائية ومن الطبيعي أنه للحصول على بيانات دقيقة يجب توفر طرق تحليل مناسبة وذات حساسية مناسبة . وهذه تتوقف على درجة سمية المبيد . فمثلاً بعض المبيدات ذات درجة السمية العالية تحتاج إلى طرق أكثر حساسية في التقدير ( ٠,١ - ٠,٠١ جزء في المليون ) . علاوة على ذلك .. يجب توفر الطرق التحليلية المتخصصة ، خصوصاً عند تقدير وقياس معاملات غير معروفة ، أو عند استعمال تخاليط من المبيدات على محصول معد للاستهلاك الأدمى . وهذه العمليات التحليلية تحتاج إلى مهارة وخبرة في إجراء مثل هذه التجارب ، حتى تعطى نتائج يمكن الاعتماد عليها . والقائم بالعملية يحتاج في الواقع إلى خبرة وأن يكون تحت إشراف مخبراء لفترة كافية حتى يمكنه الإلمام بالصعوبات التى قد تواجهه في حياته العملية . ومن ضمن هذه الصعوبات ماوجد عند تقدير مادة الباراثيون من وجود تشابه بينها وبين المواد الإضافية للمطاط . وعلى ذلك .. حدثت عند استعمال الأنابيب أو السدادات الكاوتشوك في أجهزة التقدير نتائج مضللة وغير دقيقة . وإذا كان القائم بعملية التحليل على غير دراية بهذا النوع من التداخلات تكون النتائج المنشورة مضللة . ولا يخفى مايتكلفه طرق حساسة للتحليل من مصاريف باهظة . وقد وجد مثلاً في أمريكا أن إيجاد طريقة دقيقة خاصة لنوع معين من المبيدات تكلفت حوالى ٥٠ ألف دولار . وقد قسمت الطرق المتبعة تبعاً لسهولة إلى ثلاث مجاميع هي :

١ - الطرق أو المقاييس الحيوية .

٢ - الطرق أو المقاييس الطبيعية .

٣ - الطرق أو المقاييس الكيميائية

- وهذا التقسيم مبنى على أن التفاعل في الحالة الأولى بين المبيد ومادة حية ، وفي الحالة الثانية مع طاقة كهربائية مغناطيسية ، وفي الحالة الثالثة مع مادة كيميائية أخرى . وأن اختيار أى من هذه الطرق في العمليات التحليلية يتحدد ويتأثر بوجود أو غياب المواد الغريبة ( شوائب ) في المستخلص النهائي الناتج من العينات النباتية بعد عمليات التنظيف النهائي .

## Biological measurements

### ١ - المقاييس الحيوية

وهذه تتضمن نوعين من الاختبارات . الأول : وهو ما يطلق عليه اختبارات حيوية Bioassay ، وتم باستخدام حشرات حية أو أنواع من المفصليات أو السمك الصغير .. الثانى : هو الاختبارات الكيميائية الحيوية Biochemical tests ، وتجرى بتقدير وقياس تأثير المبيدات أو مشتقاتها على أجهزة حية



معزولة ، أو على أجهزة إنزيمية . وفي الاختبارات الكمية بواسطة الحشرات تستعمل عادة حشرات الذباب المنزل ، أو يرقات البعوض ، أو أنواع من الدروسوفيلا . ومن بين مفصليات الأرجل المستعملة براغيث الماء . ومن بين الأسماك المستعملة السمك الذهبي Golden fish ، والـ Top minno ، والـ cippis . ومن ضمن الأجهزة الحية المستعملة الجبل العصي في الصرصور ، أو عضلات الضفدعة .. ومن ضمن النظم الإنزيمية الكولين إسترز ، والكربونيك أنيدريز .

وعلى العموم .. فأهم الاختبارات الحيوية المستعملة تتوقف على الآتي :

#### (أ) اختبارات حيوية بواسطة الحشرات

وهي إلى عهد قريب كانت قاصرة على اختبارات المبيدات بغرض تقسيمها ، إلا أنها الآن تستعمل لتقدير المواد المتخلطة وبكميات قليلة Microbioassay . ومن مميزات هذه الطريقة عدم تأثرها غالباً بوجود مواد غريبة في المستخلصات النباتية أو الحيوانية . ومن أهم الطرق التي جربت واستعملت فيها الذبابة المنزلية ما يعرف باختبار التمييز المقارن Ranking method ، والغرض منها الكشف عن وجود أو غياب المخلفات . والطريقة الثانية هي طريقة الجرعة النصف قاتلة LD<sub>50</sub> method ، والغرض منها حساب مخلفات المبيد وتأثيره على الحشرة . والطريقة الثالثة هي طريقة الاستيفاء Interpolation method ، والغرض منها تقييم المخلفات الصغيرة أو الكبيرة للمبيدات . وفي جميع هذه الطرق يجب عمل مستخلصات بدون مبيد للتجارب Control . ولزيادة حساسية ودقة هذه الاختبارات في وجود المواد المتخلطة في المستخلصات وبكميات قليلة وبدرجة غير ممتدة Sublethal يمكن إضافة كميات معلومة من المبيد إلى المستخلص الأصلي تحت الاختبار ( تقوية ) ، وعمل تصحيح للكمية المضافة . وباستعمال هذه الطريقة أمكن تقدير كميات من المواد المتخلطة حتى ٤ ، ١٠ ميكروجرام من مادة الألدرين في وجود مللجرامات قليلة من المستخلص النهائي ، أو ١٠ ميكروجرام في ١٠٠ جرام من العينة ؛ أي ما يساوي سبع الجرعة التصلبية القاتلة LD<sub>50</sub> . وعلى العموم .. يجب ملاحظة أن هذه الطرق الحيوية عموماً تعطى نتائج مرتفعة نسبياً عن الواقع ، في حين أن الطرق الكيميائية لتقدير قد تعطى نتائج منخفضة نسبياً عن الواقع ، وذلك لوجود شوائب في المستخلصات النباتية قد تغطي على تأثير المبيد على الحشرات في الحالة الأولى ؛ فتنسب انخفاض النتيجة . أما في الحالة الثانية ، فقد تتداخل ؛ مسببة ارتفاعاً في النتيجة .

#### (ب) اختبارات حيوية بواسطة المفصليات

استعملت الحيوانات القشرية المائية المعروفة باسم براغيث الماء Daphnia Pulex بنجاح في التقدير الكمي لمخلفات المبيدات . وقد أمكن بهذه الطريقة تقدير كميات من المبيد أقل من واحد مللجرام من الحظرووات وبدقة متناهية ، عنها في الطريقة السابقة التي استخدم فيها الذباب . ويتم التقييم عادة بتقدير كمية المبيد الموجودة في المستخلص بالمقارنة بنتائج مستخلصات أخرى مضافة إليها كميات معلومة من نفس المبيد تحت الاختبار ( التقوية ) . وقد أمكن بهذه الطريقة أيضاً تقدير مخلفات مبيد

الديازينون في القنيط حتى مستوى ٧, ٠ جزء في المليون والباراثيون في الكريز حتى مستوى ١, ٠ جزء في المليون .

#### ( ج ) اختبارات حيوية بواسطة الأسماك

كثيراً ما استعملت الأسماك الصغيرة في الاختبارات الحيوية كطريقة للكشف عن آثار المبيدات الحشرية من أصل نباتي . ويلاحظ أن الأسماك المستعملة في التجارب يجب أن تكون كلها ذات حجم واحد ، ولا يقل العدد عن عشرة في الاختبار الواحد ، ولا تستعمل الأسماك الكبيرة لأنها تعيش لمدة أطول ، وتحمل المبيد لفترة أطول من الأسماك الصغيرة . وفي اختبار مبيد الـ د . د . ت مثلاً وجد أن السمكة الواحدة تحتاج لإحداث التسمم لحوالي ١٠ ملليجرام مبيد في لتر من الماء .

#### ( د ) استعمال الأجهزة الحية المعزولة

وتستعمل هذه الطريقة بكثرة في دراسة علم العقاقير Pharmacology ، إلا أنها استعملت أخيراً وبقلة في الكشف عن الكميات الضئيلة من المبيدات الحشرية . ومن أهم الدراسات التي أجريت بنجاح هي استعمال الأجهال العصبية للصرصور للكشف عن مستخلصات البيرثرين .

#### ( هـ ) استعمال الأجهزة الإنزيمية

وهذه تتطلب استعمال الإنزيمات أو مستحضراتها ، والتي تظهر تفاعلاً واضحاً مع المبيدات . ومن أهم الإنزيمات التي استعملت بنجاح إنزيم الكولين إستريز المستخلص من خلايا الدم الحمراء للإنسان ، أو من الجهاز العصبي المركزي للحشرات . وقد استعمل بنجاح في تقدير المبيدات الفوسفورية العضوية حتى مستوى ١, ٠ جزء في المليون ، أو ١, ٠ جزء في البليون . أما إنزيم الكربونيك أنيلايز ، فيستخرج من دم الإنسان ، وقد استعمل بنجاح في تقدير مبيد الـ د . د . ت حتى مستوى ٤, ٠ جزء في المليون .

#### ٧ - المقاييس الطبيعية

خلال السنوات العشر الماضية ظهرت زيادة كبيرة في استعمال الأسس والطرق المتبعة في المقاييس الطبيعية عند تقدير المبيدات الحشرية . والصعوبة في استعمال هذه الطرق تتمثل في ارتفاع تكاليف تجهيز المعامل ، ولو أن ما يعوض هذه التكاليف هو الدقة المتناهية التي تسفر عنها تقديرات هذه المعامل . ومعظم المعامل الحديثة المتخصصة لتقدير المبيدات الحشرية تستعمل الآن هذه الأجهزة الحديثة . ومن أهم الاختبارات :

( أ ) اختبار تستعمل فيه الأشعة فوق البنفسجية ونمت الحمراء .

( ب ) اختبار يستعمل فيه الاستقطاب الضوئي .

( جـ ) اختبارات تستعمل فيها النظائر المشعة .

### ٣ - المقاييس الكيميائية

وتشمل ما يعتمد على قياس الضغط البخارى ، أو التعادل ، أو الترسيب ، أو اللون .



## الفصل الرابع

### أهمية مستحضرات المبيدات في مكافحة الآفات

- أولاً : مقدمة
- ثانياً : بعض المعلومات والمصطلحات الأساسية في مجال مستحضرات المبيدات
- ثالثاً : الخواص المحددة لكفاءة المستحضرات



## الفصل الرابع

### أهمية مستحضرات المبيدات في مكافحة الآفات

### Importance of pesticides Formulations in pest Control

#### أولاً : مقدمة

من الأسباب الرئيسية التى دفعت المؤلفين لتناول هذا الموضوع الإيمان العميق بأهمية الدور الذى يمكن أن تلعبه عملية تجهيز المادة الفعالة كمستحضرات قابلة للتطبيق الحقل فى التغلب على العديد من المشاكل التى يعانى منها المشتغلون بمكافحة الآفات بالوسائل الكيميائية . وانطلاقاً من هذا المفهوم يمكن القول بأن المكافحة الناجحة تتحقق باختيار المبيد المناسب المجهز على الصورة المناسبة Formulation ليستخدم ضد الآفة المناسبة فى التوقيت المناسب وبتكلفة مناسبة . وهناك العديد من الأمثلة التى تؤيد هذا المفهوم ، فلا يمكن لأحد أن ينكر أفضلية المبيد الفوسفورى « النوفاكرون » من ناحية التأثير على الآفات ، بالمقارنة « بالأزودرين » ، بالرغم من احتواء المبيد على نفس المادة الفعالة « مونوكروتوفوس » ، والسبب يتمثل فى ملائمة المستحضر الخاص بالنوفاكرون للتطبيق الحقل وسلوكه حتى يحدث الفعل الإبادى ضد الحشرات المستهدفة بدرجة أفضل من مستحضر الأزودرين . وهناك فرق كبير بين فاعلية وسلوك المستحضرات المختلفة لنفس المبيد ، مما أدى بالمشتغلين فى ميدان مكافحة الآفات إلى تفضيل الصورة السائلة عن المساحيق والمبيبات وغيرها . وما يحدث الآن من عدم الإقبال على مستحضرات المبيدات التى تجهز محلياً — بالرغم من احتوائها على نفس المواد الفعالة الموجودة فى المستحضرات المستوردة — خير دليل على أهمية التكنولوجيا الخاصة بمجال تجهيز الصور المناسبة للمبيدات .

ولقد سبق التنويه إلى أهمية وضرورة الحرص عند التعامل فى توفير احتياجات الدولة أو المؤسسة أو المزرعة من المبيدات ، حيث يفضل التعامل مع الشركات والمصانع الموثوق بها علمياً وعملياً ، خاصة فى المجال العلمى والتجارى والأخلاقي . وعلى المسئول عن هذا الموضوع أن يأخذ فى الاعتبار — وبأنهى درجة من الجدية — المواصفات الخاصة Specifications بالمادة الكيميائية الفعالة ، وكذلك مواصفات المستحضر المطلوب ، ولا يسمح بأى اختلاف خارج النطاق الذى تسمح به القواعد الدولية والمحلية التى تنظم تداول المبيدات .

وسنحاول في هذا الجزء تناول المعلومات الأساسية في مجال تجهيز مستحضرات المبيدات وأهميتها ، وأهم الاختبارات العملية الضرورية للحكم على صلاحية المستحضرات قبل السماح بتداولها واستخدامها في مجال مكافحة الآفات .

ومن المعروف أن مستحضر المبيد يحتوى على المادة الفعالة بتركيز محدد ومعلوم ، بالإضافة إلى العديد من المواد الإضافية Adjuvants ، مثل : المواد الحاملة المائعة ، والمواد المساعدة للاستحلاب ، والمساعدة للبلل ، والمذيبات ، والمواد اللاصقة ، والمواد المانعة للتكتل ، علاوة على العديد من المواد المتخصصة ، بما يحقق في النهاية الحصول على المستحضر الكلى المرغوب . من هذا يتضح — وبسهولة حتى للرجل العادى — أن للمستحضرات عبارة عن نظم غاية في التعقيد ، حيث إن أى بند من البنود المشار إليها أعلاه تشمل العديد من المركبات ، بعضها يتكون من مشابيات مختلطة أو سلاسل كيميائية كبيرة ، لذلك يجب أن ينظر للمستحضر كوحدة متكاملة ، فليس المهم المواصفات الكيميائية فقط ، ولكن الحالة الطبيعية للمخلوط ، حيث إن تابع خلط المكونات قد يؤثر بدرجة كبيرة على خواص المستحضر .

وهناك تعبير شائع يقول : « تجهيز المستحضرات يعتبر أحد الفنون ، أكثر منه علم » . وهذا المفهوم لا يساعد في فهم كيمياء المستحضرات وكيفية عملها . وتشابه كيمياء المستحضرات في كثير من الأمور مع الفن من حيث التصميم الخاص بالشكل والمظهر واللون ، وكل هذه تخضع للأسباب العلمية ، وصولاً إلى المستحضر المناسب ، لذلك يتجسس الفن والعلم في هذا المجال بنسب تتوقف على الغرض من تجهيز المستحضر نفسه الذى تحدد فائدته إذا غطى الاحتياجات التالية :

#### (١) أعلى فعالية

#### (٢) أقل خطر

وهذان المعياران يطلق عليهما « النوعية المناسبة Optimal quality » . وفي المستقبل ستزداد أهمية عامل تقليل الضرر بدرجة كبيرة ، ومن ثم تصبح النسبة بين الفائدة والمخاطرة Benefit Versus Risk ذات شأن كبير .

ولفهم طبيعة وأهمية تجهيز المستحضرات يمكن المقارنة بينهما وبين صانع الحلل « التريزى » . فمن المسلم به أن الحللة المناسبة هي التى تجهز خصيصاً لصاحبها بمقاساته ومواصفات خاصة يريدتها ، بالرغم من أن الحلل المجاهزة قد تكون مقبولة في بعض الأحيان ولأغراض معينة ، ولكنها لا تصل بحال من الأحوال لدرجة التفصيل الخاصة ، ومعنى ذلك أن التجهيزات القياسية تكون ذات فائدة محدودة ، ولو أنه في العديد من البلدان ترتفع الأصوات مطالبة بالمزيد من التجهيزات القياسية ، بالرغم من أن نوعيتها وملاءمتها غير مضمونتين . واتخاذ قرار كيفية تجهيز المستحضرات في البداية من أصعب الأمور على المشتغلين في هذا المجال ، لأن ذلك يتوقف على كمية وقيمة المعلومات المتوفرة عن الغرض من استعمال المستحضر ، وطريقة الاستعمال ، وكذلك المعلومات الخاصة بالمادة الفعالة ، خاصة الصفات الطبيعية ، والكيميائية ، والبيولوجية ، والتكسيكولوجية ، لأن ذلك يحدد



سلوك المركب والتفاعلات التي قد تحدث له . والإلمام بهذه المعلومات يساعد — وينجاح — على اختيار المذيب والمواد الإضافية وغيرها بصورة مناسبة .

وفما يتعلق بخواص المركب الفعال يجب التنويه إلى أنه لا يتضمن مواصفات المادة العالية النقاوة ، بل يجب أن تؤخذ في الاعتبار صفات المادة الفعالة العادية « Technical » التي لا يمكن ضمان عدم تغييرها من تحضيرية لأخرى ، ومن ثم يجب بذل الجهد لتلافي هذا التصور عن طريق عمل خطط إنتاج مناسبة بما يحقق تجانس مواصفات المادة الفعالة ، كما يجب تحديد الكميات والنسب المسموح بوجودها من الشوائب ، والتي تؤثر بدرجة كبيرة على الصفات الطبيعية والكيميائية للمادة الفعالة ، لأن بعض الشوائب تعمل كمواد مساعدة ، أو — على العكس — مثبطات لبعض التفاعلات المميزة . وغير مثال على ذلك .. التفاعلات الخاصة بالتحلل المائي ، والأكسدة الانهيارية ، وتكوين المشابهات ، وغيرها نتيجة لوجود المواد الإضافية في التحضير . ولقد ثبتت أهمية الدور الذي تلعبه الشوائب المثبطة على ثبات المركب عند التخزين « Storage stability » لإسترات الثيوفوسفوريك المعبأة في أوان معدنية . ومن هنا تتحدد نوعية المستحضر على أساس المادة الفعالة والشوائب الموجودة معها . ويوضح جدول (٤-١) تأثير الشوائب على المعايير الخاصة بنوعية المستحضرات .

جدول ( ٤ - ١ ) : تأثير الشوائب على معايير نوعية المستحضرات .

المعيار	تأثير الشوائب
نقطة الانصهار	-
الكثافة	+ ، -
الضغط البخاري	-
التطاير	-
الذوبان في الماء ( في وجود حرارة )	+ ، -
الذوبان في المذيبات ( في وجود حرارة )	+ ، -
معدل ثبات التحلل المائي	++ ، -
خواص ستر Sinter	+ ، ++ / -
تحولات البلورة	+ / -
درجة الصلابة	+ / -
صفات الطحن	+ / - ، -
توزيع الجسيمات	غالباً تحدث تأثيرات سائدة
(++) زيادة كبيرة	(+) زيادة عادية
(-) نقص كبير	(--) نقص عاوى

وأى خطأ في المستحضر المجهز لا يمكن تجاهله ، حيث يمكن اكتشافه بسهولة . ومن الثابت أن المستحضر غير الملائم يقضى تماماً على مستقبل المركب ، بصرف النظر عن شدة فعالية وكفاءة المادة الفعالة المحتوى عليها .

## ثانياً : بعض المعلومات والمصطلحات الأساسية في مجال مستحضرات المبيدات

يمكن تقسيم مستحضرات المبيدات إلى قسمين رئيسيين تبعاً للصورة الطبيعية الموجودة عليها ، وهما المستحضرات السائلة والجافة ، ونحت كل منهما تحت أقسام يمكن الإشارة إليها باختصار فيما يلي :

### Liquid Formulations

#### ١ - المستحضرات السائلة

#### Oil Concentrates

##### ١ - المركبات الزيتية

عبارة عن مستحضرات سائلة تحتوي على تركيز عال من المواد الفعالة ، وتستعمل بدون تخفيف كما في الرش بالحجم المنتهي في الدقة « ULV » ، أو تخفف للتركيز المناسب باستخدام مذيب أيدروكربوني قليل التكلفة ، مثل زيت الديزل . والمركز يعبر عنه على أساس وزن المادة الفعالة لكل وحدة حجمية ، أو يعبر عنه كنسبة مئوية لوزن المادة الفعالة . ومن الضروري أن يحدث امتزاج بين مكونات المركز بمجرد رجه مع المادة الزيتية المخففة . ويشيع استخدام مذيبيات الزيولين أو النافثا العطرية الثقيلة كمذيبيات للمادة الفعالة في المستحضرات الزيتية المركزة . وقد يستخدم الأيزوبروبانول أو الهكسان الخلقى في حالة المبيدات ذات الذوبان المحدود في الأيدروكربونات العطرية . ومن المناسب استخدام المذيبيات القطبية . وهذه المستحضرات تستخدم في المبيدات الخاصة بمكافحة الآفات التي لها علاقة بالصحة العامة بطريقة التضييب « Fogging » ، أو الرذاذ « ULV » .

### Emulsifiable Concentrates

#### ٢ - المركبات القابلة للاستحلاب

تتألف مع المركبات الزيتية فيما عدا احتوائها على مواد ذات جذب سطحي « Surfactants » ، أو مواد تساعد على الاستحلاب « Emulsifiers » ، مما يسمح بتخفيف المركز بالماء عند التطبيق الحقلي . وللحصول على أفضل النتائج يحسن أن تكون المذيبيات الموجودة غير قابلة للامتزاج مع الماء . ومن أكثر المذيبيات شيوعاً : الزيولين ومشتقاته ، والنافثا العطرية الثقيلة . وهى من أكثر المستحضرات شيوعاً ، حيث ثبتت فعاليتها تحت ظروف مختلفة ، كما يسهل تخزينها وتعبئتها . ويمكن القول إن المركز القابل للاستحلاب النموذجي غير موجود حتى الآن ، حيث لابد أن يمتزج بالماء في لحظة الخلط وبعد التقليب البسيط ، كما يجب أن تظل متجانسة ولا تفصل أثناء الرش .

## Aqueous Concentrates

### ٣ - المركبات المائية

وهي مركبات المبيدات الناتجة في الماء . ومن أحسن الأمثلة أملاح الأحماض الخاصة بمبيدات الحشائش . ويعبر عن تركيز هذه المستحضرات بكمية الحامض في وحدة الحجم . وحيث إن المادة الفعالة تذوب في الماء ، فلا توجد مشاكل خاصة بالامتزاج والانتشار والتعلق إلا في حالات احتواء ماء التخفيف على أملاح المغنسيوم أو الكالسيوم أو الحديد ، حيث تعمل على تكوين رواسب غير ذائبة .

## Oil Solutions

### ٤ - المحاليل الزيتية

وهي مستحضرات جاهزة للتطبيق الفوري ، حيث تحتوي على مذيب عديم اللون قليل الرائحة من مجموعة الكيروسين والمبيد الكيميائي الفعال بتركيز قليل ( أقل من ٥% بالوزن ) ، وتستخدم في مكافحة الآفات المنزلية . ويجب ألا تحتوي على أى صيغة ، كما تكون ذات نقطة وميض عالية لتفادي أخطار الحريق .

## Invert Emulsifiable Concentrates

### ٥ - المركبات القابلة للاستحلاب المقلوبة

وهي صورة مميزة عن المركبات القابلة للاستحلاب العادية ، حيث إنه عند تخفيفها بالماء نحصل على مستحلب ، الوسط الخارجى أو المستمر فيه هو الجزء الزيتي ، بينما الوسط الداخلى أو غير المستمر هو الماء . وتستخدم هذه المركبات أساساً في تجهيزات إسترات مبيدات الحشائش التي تذوب في الزيت . والمذيب عادة يكون مادة زيتية ذات ضغط بخارى منخفض . والتخفيف عند التطبيق الحقل يحدث بنسبة أقل مما في حالة المركبات العادية ، وغالباً ما تكون بمعدل ١ : ١٠ حجم / حجم . ومن أكبر مميزات هذه المستحضرات تكوينها لقطرات كبيرة عن المركبات العادية عند خروجها من فتحة بجهاز الرش والتوزيع ، كما أن معدل البخار للوسط المستمر الزيتي قليل ، كما لا يحدث نقص في حجم القطرة من وقت خروجها من الرشاشة وحتى وصولها للهدف ، كما إن احتمال الانتثار Drift قليل للغاية .

## Dry Formulations

### ٦ - المستحضرات الجافة

تشمل المستحضرات الجافة على أنواع مختلفة ، مثل : مساحيق التعفير المركزة ، والمساحيق القابلة للانتشار في الماء ، ومساحيق التعفير العادية والمحييات والأقراص ، والمساحيق الشديدة الذوبان التي تنساب مع الماء والمحييات القابلة للانتشار والكسولات الدقيقة . كما تشتمل المستحضرات الجافة التي تخلط مع الماء عند التطبيق والمساحيق القابلة للانتشار في الماء ، والتي تنساب مع الماء والمحييات والكسولات الدقيقة . وتستخدم مساحيق التعفير والمحييات في صورة جافة . أما المساحيق المركزة ، فتخلط بمواد مخففة عملية قليلة التكاليف . وعموماً .. فإن تعبئة المستحضرات الجافة أقل صعوبة من تعبئة المستحضرات السائلة . وفيما يلي وصف مختصر لأنواع المستحضرات الجافة .

## Dusts bases or Concentrates

### ١ - المساحيق الأساسية أو المركزة

وهي على صورة مساحيق جافة تحتوي على تركيزات عالية من المواد الفعالة تتراوح بين ٢٥ إلى ٧٥٪. ونادراً ما تستخدم مباشرة ، ولكنها تخفف بمادة مخففة خاملة مناسبة للتركيز النهائي المطلوب للتطبيق الحقل . وغالباً ما تغلط الأسمدة مع المساحيق المركزة في الصورة الجافة . وإذا كانت الأسمدة في صورة محبة ، فلا بد من استخدام مادة لاصقة لمنع انفصال الجسيمات الدقيقة من أساس المبيدات ، والتي يقل حجمها عن ٧٤ ميكرومتر .

## Water - dispersible powders

### ٢ - المساحيق القابلة للانتشار في الماء

تشابه المساحيق الأساسية المركزة فيما عدا أنها مجهزة للتخفيف في الماء عند التطبيق ، وتقاس جودة المستحضر على أساس سرعة ابتلاله وتلقفه في الماء عند الخلط والتخفيف للتطبيق الحقل ويمكن زيادة القابلية للبلل باختيار المواد المساعدة للبلل المناسبة ، والتي تقلل الجذب بين السطوح المائية وجسيمات المسحوق . ويمكن تحقيق أحسن درجة تعلق بتقليل حجم الجزيئات إلى ٤٤ ميكرومتر . والمواد ذات النشاط السطحي تضاف للمستحضرات بصورة منتظمة حتى تمنع تجمع الجسيمات ، وتقلل من معدل الترسيب . ويمكن الوصول للحجم المناسب للجسيمات عن طريق الطحن الهوائي للمركب حتى ١٠ ميكرومتر أو أقل ، وتستخدم هذه المساحيق في عمل عجائن تعالج بها البذور .

## Dusts

### ٣ - مساحيق التغير العادية

وهي مساحيق جافة دقيقة جداً ، وتجهز للتطبيق الحقل ، حيث تحتوي على ١ - ١٠٪ من المادة الفعالة تبعاً لكفاءة المبيد في الحقل ومعدل الاستخدام . ويجب ألا تكون هشة ، حتى يمكن قياس كميتها بدقة في أجهزة التطبيق وحجم الجسيمات عادة أقل من ٧٤ ميكرومتر . وفي حالة التعفير الجوي يجب التغلب على ظاهرة الانتثار بالرياح «Drift» ، لذلك كان ضرورياً تجهيز جسيمات متوسطة الحجم ، وتحقيق توزيع متجانس . والتعفير الجوي أو الأرضي ذو فائدة كبيرة جداً ومتميزة عند معاملة النباتات المكتملة النمو ذات النمو الحضري الكثيف ، حيث تغطي جميع مستويات النباتات وجانبى الأوراق .

## Granules

### ٤ - الحبيبات

تختلف عن المساحيق العادية في كون حبيباتها تمر من مناخل ذات ثقب من ٤ إلى ٨٠ مش . ويجب أن يقع ٩٠٪ من الحبيبات في هذا المدى ، والباقي يتوزع نحته أو فوقه . ووجود الجزيئات الأصغر من ذلك يعتبر عيباً في المستحضر يجب تلافيه ، لأنه ينتثر بالرياح خلال التطبيق ، كما يجب ألا تتجمع الحبيبات خلال التخزين ، كما يجب ألا تكون خفيفة جداً حتى يمكن تحديد الكمية

المطلوبة بالضبط عند التطبيق . وبناء على الظروف الحقلية تعتمد خواص الحبيبات من حيث تكسرها السريع أو البطيء في وجود الرطوبة . ودرجة التكسير في التربة تحدد معدل الانفراد . وتختلف نسبة المادة الفعالة في الحبيبات من ١ إلى ٤٢٪ تبعاً لصفات المواد الفعالة ، والحاملة وغيرها من الصفات ، ومعدل الاستخدام .

## Flowables

### ٥ - المساحيق القابلة للانسياب مع الماء

ويطلق عليها كذلك المعلقات المركزة أو المركبات القابلة للانتشار في الماء ، وتتكون من جزيئات دقيقة جداً من المبيد الذي لا يذوب ، ولكنه ينتشر في الماء . وحجم الحبيبات صغير يتراوح من ٢ إلى ٣ ميكرومتر . وهذه المساحيق غالباً تحتوي على ٤٠٪ مواد صلبة بالوزن لكل وحدة حجمية من المحلول ، وهي مصممة لتكون شديدة الثبات مع احتمالات تكوين رواسب بسيطة يمكنها أن تنتشر عند إضافة المزيد من الماء . وثبات المحلول يتأثر بوجود كل من المواد الإلكتروليتية العديدة الذائبة في الماء . كذلك المواد السطحية غير الأيونية . وقد تستخدم هذه المستحضرات مباشرة كما في الرش المتناهي في الدقة «ULV» ، أو تخفف بالماء المناسب عند التطبيق .

## Pellets

### ٦ - الأقراص

وهي مستحضرات جافة تحتوي على جزيئات ذات حجم أكبر مما في الحبيبات ( أكبر من ٤٠ ميكرون ) . وليس هناك حد أقصى لحجم الحبيبات ، ولكن الأقطار تتراوح من ٠,٦ إلى ١,٣ سم . وتجهز بخلط المادة الفعالة مع المادة الحاملة الحاملة المناسبة في وجود مادة لاصقة عند الضرورة ، ثم تجهز الأقراص للحجم المناسب . ويتراوح تركيز المادة الفعالة من ١٪ ( الطعوم السامة ، حيث تضاف إليها مواد جاذبة ) إلى ٢٠ - ٢٥٪ في حالة إضافة الأسمدة إليها .

## Dispersible granules

### ٧ - الحبيبات القابلة للانتشار والفرق في الماء

وهي تتكون من مواد مجزأة دقيقة جداً تتحول إلى حبيبات عن طريق الضغط خلال عمليات التجهيز والتركيب ، وعندما توضع في الماء تنتفخ الحبيبات وتتكسر إلى الوحدات الدقيقة مرة أخرى . ولكي يكون المستحضر جيداً يجب أن يكون على درجة عالية من القابلية للانتشار في الماء ، وسهل الانفصال إلى وحداته الأساسية التي يمكنها الخروج من أجهزة التوزيع في ماكينات الرش ، كما يكون على درجة عالية من الثبات الطبيعي عند تعرضه للحرارة في خلال عمليات التجهيز . وتمتاز هذه المستحضرات باحتوائها على تركيزات عالية من المادة الفعالة في وحدة الوزن ، كما أنها عالية من الحبيبات التي تقع في نطاق مساحيق التفتت .

وبعض المستحضرات الأخرى تكون ذات طبيعة خاصة ، وتستخدم لأغراض خاصة ، بصرف النظر عن كونها جافة أو سائلة . ونذكر منها — على سبيل المثال لا الحصر — ما يلي :

## ١ - الأيروسولات

### Aerosols

من أكثر الصور انتشاراً ، خاصة بعد الحرب العالمية . وهى محاليل للمادة الفعالة فى المذيب المناسب ، بالإضافة إلى المادة الغازية الحاملة Propellant التى قد تكون ذائبة فى محلول المبيد ، أو موجودة تحت ضغط مع ناشر الأيروسول . ويتحدد نظام خروج المحلول وحجم الجزيئات تبعاً لتصميم البشورى المستخدم ، وكذا الضغط داخل العبوة . وهذا يتحدد طبقاً لمواصفات الغاز داخل العبوة . وهناك مستحضرات مائية وأخرى مائية/ مذهب ، وكلها تخضع لقوانين محلية ودولية خاصة مع الغاز الحامل . فكثر من الدول أوقفت استخدام مركبات الفلور الأيدروكربونية فى هذا المجال بعد ما ثبت أن زيادتها قد تستنزف طبقات الأوزون فى الجو .

## ٢ - الطعوم السامة

### Poison baits

وهى مستحضرات خاصة مجهزة لجذب وقتل بعض أنواع الحشرات والقوارض بالقرب أو فى البيئة الطبيعية ، حيث تستخدم كحاجز يعترض طريق الحشرات المهاجرة كالجراد ( لى حقول الحبوب ) ، بينما توضع مبيدات القوارض حول جذوع الأشجار فى البساتين لمنع مهاجمتها بالقران . كما تستخدم مصائد الطعوم لمكافحة الخنفساء اليابانية فى الحدائق والبساتين ، وكذلك فى مكافحة ذبابة فاكهة البحر المتوسط . والطعوم السامة ذات صور وتركيبات طبيعية متعددة . ومن أهم مميزاتها فى مكافحة الآفات الزراعية أنها لا تترك مخلفات سامة على النبات المستهدف حمايته .

## ٣ - تغذية البذور

### Seed dressing

حيث يكون المستحضر من النوع الجاف أو السائل ، ولكل منها صور متعددة . ويشترط ألا تؤثر المعاملة على استزراع البذرة أو حيويتها . ومن المطلوب ألا تحدث البذور المعاملة أى حالات تسمم إذا تغذى عليها الإنسان أو الحيوان بعد ذلك . ويجب أن توضع مادة ملونة للتمييز بين البذور المعاملة وغير المعاملة بالمبيدات . وبعض مغذيات البذور مجهزة على صورة جافة مركزة ، حيث تضاف إلى البذور المراد معاملة فى الصناديق الخاصة بماكينات الزراعة ، وهناك أيضاً المستحضرات التى على صورة المساحيق القابلة للانتشار فى الماء ، حيث تحضر عند التطبيق على صورة عجينة تدهن بها المناطق المراد حمايتها ، كما توجد المركبات القابلة للاستحلاب . ويخضع محتوى المادة الفعالة لنفس القواعد المعمول بها فى المستحضرات الأخرى .

## ٤ - مستحضرات الكبسولات

### Capsulated Formulations

وهى تمثل اتجاهاً جديداً فى عالم المستحضرات ، والغرض منها التحكم فى معدل انفراد المادة السامة فى الوقت المناسب لكى يحقق المبيد الفعل السام . وهى تتكون من كمية صغيرة جداً من المادة الفعالة محاطة بغلاف من مادة مغلفة . وهناك عاملان يؤخذان فى الاعتبار عند اختيار المادة المغلفة

الأول : يتمثل في الحمول الكيميائي تجاه المادة الفعالة . والثاني : يتمثل في قابلية المادة للذوبان أو التفكك بمعدل معين متحكم فيه عند تعرضها لفعل بعض العوامل البيئية ، مثل : الرطوبة ، أو الكائنات الدقيقة في التربة . ويختلف قطر كبسولة من المليميكرونات قليلة حتى ٠,٣ سم أو أكبر . ونظرياً يتوى جدار الكبسولة على أقل من ١٪ من المادة الفعالة حتى ١٠٠٪ . ويجب ألا يكون سمك الجدار صغيراً جداً ، بالمقارنة بالقطر . ونسبة جدار الكبسولة تزيد كلما نقص حجم الجرعات ، كما أن تكلفة المبيد المجهز في صورة كبسولات تختلف تبعاً للتركيز .

### ثالثاً : الخواص المحددة لكفاءة المستحضرات

من المؤكد أن تجهيز المستحضرات الخاصة بالمبيدات يتطلب تكنولوجيا متقدمة بما يحدد سلوك المستحضر وكفاءته ونجاحه أو فشله . وصفات المستحضر تتحدد تبعاً لمواصفات مكوناته من المواد الفعالة والإضافية وغيرها . ومن الثابت الآن أن الصفات الطبيعية ذات أهمية تفوق بكثير التركيب الكيميائي للمادة الفعالة ، وكذلك النشاط البيولوجي كما يتضح من المناقشة التالية :

#### Active Ingredients

#### ١ - الصفات الخاصة بالمواد الفعالة

كما سبق القول . فإن المادة الفعالة تمثل الجزء من المستحضر النهائي ذى الفعل البيولوجي . أما بقية مكونات المستحضر ، فالفرض منها جعل المادة الفعالة في صورة قابلة للتداول والتطبيق الميداني . وتحدد الصفات الطبيعية للمواد الفعالة حدود اختيار مكونات المستحضر .. وستناول هذه الصفات بقليل من التفصيل كما يلي :

#### Physical State

#### ( أ ) الحالة الطبيعية

ويقصد بها الحالة الموجود عليها المادة الكيميائية تحت الظروف الحرارية السائدة أثناء التخزين والنقل البحري . وهى تساهم في تحديد طريقة التداول المادة الكيميائية في عمليات تجهيز المستحضرات . وفي الغالب تكون المادة الكيميائية المحضرة بالتخليق على صورة سائلة ، أو بلورات دقيقة ، أو قشور جافة ، أو ما يشبه الكعك الصلب ، أو أقماع صغيرة . وعند تجهيز المستحضرات على صورة مساحيق التفرغ أو المساحيق القابلة للبلل يخلط المكونات وطحنها يفضل استخدام المواد الكيميائية على الصورة البلورية الدقيقة أو المسحوق . أما في حالة تجهيز المركبات السائلة ، فيمكن استخدام أى صورة توجد عليها المادة الكيميائية . وعادة تستخدم الحرارة « التسخين » لإذابة المبيد الصلب المراد تجهيزه على الصورة السائلة . وحيث إن رش المبيد على الحبيبات الحاملة يمثل أسرع وأسهل طريق لتجهيز مستحضرات الحبيبات ، فإن المبيد الكيميائي يذاب في البداية في المذيب العضوى المناسب ، كما أن بعض المواد الصلبة ذات درجة الانصهار المنخفضة تسخن لدرجة حرارة أعلى من درجة الانصهار ، وترش على المواد الحاملة تحت ظروف حرارية ( في الأنابيب والشاير )

بما يحقق توزيعاً متجانساً للمحلول .

وبعض المبيدات في الصورة النقية وعلى الحالة العادية تكون شمعية أو نصف صلبة ، ومن ثم تناسبها التعبئة في أوانٍ معدنية رقيقة مقاومة للتسرب ، أو في براميل مغلقة الجدران . وتزال بقايا المبيدات من الأواني المحتوية عليها بغسل جدران الأواني أو تسخينها وسحب المحتويات . وقد تذاب المواد الشمعية أو النصف صلبة في مذيب مناسب ، ثم التسخين .

### Melting or Setting point

( ب ) درجة الانصهار أو التصلب

المقصود بدرجة الانصهار درجة الحرارة التي عندها تصبح المادة النقية سائلة أما درجة الاستقرار Setting ، فتمثل درجة الحرارة التي عندها تعود المادة السائلة إلى حالتها الصلبة نتيجة لسحب الحرارة من الوسط . وهاتان الدرجتان تحددان الحالة الطبيعية التي يوجد عليها المبيد على درجة حرارة الغرفة . كما أنهما يحددان قابلية المادة للطحن ، فكلما ارتفعت درجة الانصهار زادت القابلية للطحن . والمواد التي لها درجة انصهار أو استقرار من ٦٠ إلى ٩٠ م يمكن طحنها مع إضافة مواد حاملة جافة ، بينما المواد التي تقل درجة انصهارها عن ذلك تطحن بأسلوب خاص ، حتى نتجنب انفراط الحرارة في آلات الطحن ، لذلك يستحسن أن تجهز هذه المواد بعد انصهارها أو بإذابتها في المذيب المناسب .

### Boiling point

( ج ) درجة الغليان

معظم الكيمائيات التي تستعمل كمبيدات ذات درجات غليان مرتفعة نسبياً . وعند تجهيز المستحضرات يجب تجنب وصول درجة الحرارة لما يقرب من درجة الغليان .

### Specific gravity or density

( د ) الكثافة النوعية

هي مقياس لوزن المادة بالنسبة لوزن حجم مساوٍ من الماء على نفس درجة الحرارة . وتصنع المبيدات السائلة أو المنصهرة في أثناء التجهيز على أساس الوزن ، وذلك بعمل حساب الكثافة النوعية للمادة الفعالة والمذيبات والمواد ذات النشاط السطحي المضافة إليها . ويجب أن يكون معلوماً أنه عند تحضير المستحضرات السائلة لا يضاف حجم المادة الفعالة إلى حجم المذيب ، ولكن بحسب حجم المادة الفعالة على أساس الكثافة الظاهرية للمحلول ، والتي ثبت في بعض الأحوال نقصها بالتخفيف . ولقد أثبتت الدراسات الخاصة بمقدرة المواد الحاملة الصلبة على الامتصاص أن أقصى كمية من السائل يمكن أن تمسك بأى مادة صلبة جافة تتأثر بحجم السائل أكثر من وزنه .

### Viscosity

( هـ ) اللزوجة

من أهم الخصائص التي تحدد وتؤثر على جميع خطوات التداول ، ولو أن اللزوجة ترتبط بالمنتجات السائلة ، إلا أنها تعتبر صفة مميزة للكيمائيات الصلبة والمنصهرة وكلما زادت لزوجة المادة احتاجت إلى قوى أكبر لنقلها من عبواتها الكبيرة أثناء التجهيز . ويتجاضع المواد الشديدة اللزوجة



طرقاً معينة خاصة في المناطق الباردة . وفي حالة تحضير المساحيق أو المحببات يفضل استخدام مواد ذات لزوجة منخفضة لتحقيق توزيع متجانس عند رشها على هذه السطوح . ويمكن تقليل اللزوجة أثناء التجهيز عن طريق التسخين المناسب ، أو إضافة مذيب قابل للخلط مع المادة الفعالة . وفي حالة المواد القابلة للاستحلاب المركزة تزداد اللزوجة كلما زاد تركيز المادة الفعالة . وبوجه عام .. كلما قلت لزوجة المركز القابل للاستحلاب تحسنت درجة انتشاره في الماء .

## ( و ) اللزوجة

## Solubility

صفة أساسية في المادة الكيميائية يحددها التركيب والوزن الجزيئي . ويعبر على أساس جرام مادة فعالة/ ١٠٠ مليلتر محلول . وقد يعبر عنها جرام مادة فعالة أو المادة النقية لكل وحدة حجم أو وزن من المذيب ، ولكن التطبيق العملي لهذه الوحدات يتطلب إدخال الكثافة النوعية والظاهري في الحساب . واللزوجة ذو أهمية اقتصادية كبيرة ، حيث يفضل أن تكون المادة الكيميائية الفعالة في المبيدات ذات درجة عالية جداً من اللزوجة حتى يمكن تجهيز تركيزات مرتفعة في مذيبيات رخيصة مثل الكيروسين . وإذا كان اللزوجة منخفضة تستخدم مذيبيات مرتفعة الثمن ، تجهيز مستحضرات بها نسبة منخفضة من المادة الفعالة ، وفي هذه الحالة يفضل تجهيز صور أخرى مثل المساحيق القابلة للبلل والانتشار في الماء .

## ( ٣ ) الثبات

## Stability

هو قابلية المادة لمقاومة عوامل الهدم التي تتعرض لها أثناء التخزين أو التجهيز ، أو بعد المعاملة الحقلية تحت الظروف البيئية المختلفة . والمقصود بها ثبات جزيء المادة الكيميائية تحت أصعب الظروف ، وليس على درجات الحرارة المنخفضة ، أو ثبات مخلفاته بعد التطبيق . ولا يمكن قبول مبدأ التحلل أو الانهيار التلقائي للمبيد خلال التخزين . وإذا لم يكن هناك مفر لحدوث الانهيار تجب إضافة مادة مثبتة Stabilizer للمبيد النقي لتأخير حدوث الانهيار الذي يتسبب في الغالب عن وجود شوائب ، خاصة المواد المعدنية ، أو ارتفاع درجة الحرارة . وكما هو معلوم فإنه خلال عمليات تجهيز المستحضرات يكون التسخين ضرورياً لإذابة المادة الفعالة ، أو لتقليل اللزوجة ، لذلك تجب دراسة أثر الحرارة على ثبات المادة الكيميائية . كما يجب دراسة قابلية خلط مكونات المستحضر — ولمدة طويلة — بصرف النظر عن نوع المستحضر نفسه .

بعض مبيدات الآفات تتعرض لدرجات متفاوتة من الانهيار إذا تعرضت للأحماض أو القواعد وهذا يحدث في المستحضرات نتيجة لوجود المواد الحاملة أو المخففة ، وكذلك المواد ذات النشاط السطحي ، لذلك يجب أخذ هذا العامل في الاعتبار عند اختيار المواد الإضافية في تجهيز المستحضرات . وهناك بعض الكيميائيات العضوية ذات حساسية عالية للتحلل المائي . وهذه لا يفضل تجهيزها على صورة مستحلبات مركزة أو محاليل مائية ، لأنها لا تحقق ثباتاً معقولاً في الحقل ، ومن ثم تفشل في مكافحة الآفات . كما أن قابلية المركب لمقاومة الانهيار في وجود الضوء

أو الأكسوجين لابد أن تؤخذ في الاعتبار . ويمكن إضافة المواد المانعة للتأكسد ، أو المقاومة للاهتزال الضوئي للتغلب -- لحدا ما -- على مشكلة قلة الثبات بعد التطبيق .

بعض الصفات الأخرى ، مثل الطعم واللون ، تلعب دوراً في مجال مستحضرات مبيدات الآفات ، خاصة تلك التي تستخدم في مجال الصحة العامة ومكافحة الآفات المنزلية . وإزالة اللون غير المرغوب يمكن تحقيقه في بعض المستحضرات عن طريق إزالة الشوائب الموجودة في المادة الفعالة ، وخلال عمليات التجهيز . أما إذا كان اللون يتكون خلال عملية تحضير المستحضرات ، فإنه يمكن تفادي ذلك باختيار مواد إضافية لا تتفاعل مع الشوائب الخاصة بالمادة الفعالة . وفي بعض الحالات يمكن التخلص من اللون كلياً أو جزئياً خلال عملية تجهيز المستحضر ومن الأفضل البحث عن مادة عطرية تعمل كقناع وإي يحوى الرائحة غير المرغوبة .

## Powdered carriers and diluents

### ٢ - المواد الحاملة والمخففة الجافة

معظم المواد الحاملة والمخففة الجافة التي تدخل في مستحضرات المبيدات عبارة عن مواد غير عضوية ذات أصل طبيعي ، مثل : معادن الدياتوميت ، والفيرميكيوليت ، والأتاهاولجيت ، والمونتوريلونيت ، والتلك ، والبروفيليت ، والكالسيوموليت . وهى تجهز بطرق مختلفة حتى تصعب صالحة لمستحضرات المبيدات ، وتحدد خواصها بالتركيب البلورى والجزيئى ومكونات كل منها . ويمكن الإشارة إلى أهم الموصفات الخاصة بها فيما على :

## Particle size

### (أ) حجم الجسيمات

وهى الصفة التى تميز بين المواد الحاملة والمخففة المستخدمة في المساحيق ، وتلك الموجودة على صورة محبيبات . ومعظم هذه المواد تكون حبيباتها دقيقة لأقل من ٢٠٠ مش . والمواد الجافة تستخدم بوجه عام في تجهيز المساحيق العادية والقابلة للبلل . وكلما صغر حجم الحبيبات كانت المادة مناسبة لتجهيز مستحضرات المساحيق القابلة للبلل ، لأن التعلق في الماء يتناسب عكسياً مع حجم الحبيبات والمسحوق اللامم . ويجب أن تمر ٩٥٪ من المادة الحاملة أو المخففة خلال منخل ٣٢٥ مش (٤٤ ميكرون) .

## Sorptivity

### (ب) القابلية للامتصاص

وهى المعيار المستخدم للتمييز بين المواد الحاملة والمخففة . وعندما يراد تجهيز المادة السائلة على صورة مسحوق تغفر أو مسحوق قابل للبلل تستخدم المواد الحاملة الادمصاصية . وإذا كانت المادة الفعالة على صورة مسحوق صلب ، فإن الامتصاص لا يلعب دوراً رئيسياً عند التطبيق . وخاصية الامتصاص تعنى مقدرة المادة الحاملة المسحوقة على تنظيم إضافة السائل بكمية عالية ، لكنها لا تزيد عن النقطة الانتقالية بين الجفاف والتعجن للكتلة الكلية . ولقد وضع أحد المعامل المعيار

• دليل الامتصاص Sorption index ، وهى تمثل وزن المادة النقية التى يمكن أن يدمصها ١٠٠ جرام من المعدن الحامل المسحوق حتى درجة التمعن . وغالبًا تضاف بعض المواد كالمذيبات أو السوائل المثبطة للتخلل والمواد ذات النشاط السطحي لتقليل درجة الامتصاص .. ومن الناحية العملية لا يمكن أن تصل كمية السائل المضاف للمادة الحاملة إلى الكمية التى يحددها « الامتصاص » . وإذا حدث ذلك نحصل على مخلوط غير قابل للانسياب . ولقد وجد أن المقدرة على الامتصاص تتناسب عكسيًا مع كثافة السائل .

## Bulk density

( ج ) الكثافة الظاهرية

تناسب عكسيًا مع المقدرة على الامتصاص للمادة الحاملة أو المخففة ، ومن ثم فإن المادة المخففة تكون أثقل من الحاملة . وتقدر بطريقتين : الأولى بدون أى توجيه للجزيئات ، ويطلق عليها Aerated Loose packed bulk density ، وبواسطتها يمكن تحديد أكبر كمية من المادة الحاملة أو المخففة التى تضاف في جهاز الخلط الجاف ، والطريقة الثانية تم فيها توجيه الجزيئات ، وتسمى Packed bulk density ، ويستفاد منها في تحديد أكبر وزن من المادة المسحوقة ، ويمكن تعبئتها في العبوة ذات الحجم المعين . وتختلف النسبة بين القيم المتحصل عليها من الطريقتين السابقتين من مادة لأخرى تبعًا للكثافة النوعية ، وشكل الجزيء ، ونظام توزيع أحجام الجزيئات .

( د ) حموضة السطح ، والقابلية للخلط الكيميائي

## Surface acidity and chemical Compatibility

تعتبر حموضة السطح من الصفات المميزة للمواد المعدنية الحاملة والمخففة الطبيعية ، وتختلف من مادة لأخرى تبعًا للتركيب الجزيئي والبلوري للمعدن . وهو يعنى توزيع الشحنات الكهربائية توزيعاً منتظم على سطح المادة الصلبة ، مما يعطى مراكز موجات الشحنات (+) ، وهى تسمى المراكز الحامضية أو الإلكتروفيلية . وقوة هذه المراكز تختلف تبعًا لتركيب السطح ودرجة الاختلاف في التركيب المسئولين عن التوزيع غير المنتظم للشحنات .

وتؤثر الحموضة على التفاعلات التى تحدث مع الكيميكاليات الأخرى . وتقاس شدة الحموضة باستخدام بعض الصيغيات ، مثل « دلائل هاميت » التى تغير اللون عند حموضة معينة ، حيث تكون قواعد متحولة مع المراكز الحامضية ، وتعرف بالـ «PK» وتتراوح قيمتها العددية من ٧+ إلى ٨- ، وهو يعتبر مقياساً لشدة الحموضة ، أو مدى الحاجة للإلكترونات في المراكز الحامضية . وحموضة السطح ذات أهمية كبيرة جداً في تحديد درجة ثبات أو انهيار المادة الفعالة في المستحضر النهائي .

وتختلف الكيميكاليات الخاصة بالمبيدات الحشرية اختلافاً كبيراً في حساسيتها للانهيار نتيجة لنشاط المراكز الحامضية . ومن حسن الطالع أن هذه المراكز الحامضية يمكن إيقاف نشاطها بإضافة بعض المواد العضوية التى تنقسم إلى كبريتاتاتها مع المعدن لتكوين رابطة تعاونية أقوى من تلك التى تتكون

بين المبيدات والمركز الحامض نفسه . ولقد ثبت أن المركبات المحتوية على الأكسجين في رابطة الإيمو أو مشتقات الأمينات فعالة في هذا الخصوص .

وفي المعادن ذات السطوح النشطة يجب اختيار مدى قابلية خلط المثبطات Deactivators للمواد الفعالة في النظام . وعلى سبيل المثال .. وجد أن اليوريا والهكساميثيلين تترامين مثبطات ممتازة لتجهيز الألدرين والأندرين ، بينما لم تنجح مع الهبتاكلور ، نظراً لحدوث ميكانيكية مختلفة للانهيار ، ولكن يمكن استخدام الداي إيثيلين جليكول والمواد المتعادلة الشبيهة كمثبطات لهذه المواد بدون حدوث انهيار في المادة الفعالة . وفي الغالب يضاف ٦ - ٨٪ من المواد المثبطة ، مما يزيد من تكلفة المستحضرات المحتوية عليها . وعندما تكون كل مواصفات المواد الحاملة والمخففة مناسبة تضاف مادة خاملة ذات حموضة أقل .

ومن المؤكد أن حموضة أو قلوية المواد الحاملة والمخففة تسبب انهيار بعض مبيدات الآفات ، ومن ثم تختار المواد التي لم تؤثر على المدة الفعالة تحت ظروف التخزين القياسية . والمقصود بالحموضة هنا الحموضة العادية ، وليست حموضة السطح ، وتقاس في عجينة المستحضر بتركيز ١٠٪ في الماء . ويجب الحذر من وجود الشوائب المعدنية ، مثل : أكاسيد الحديد في المواد الحاملة والمخففة .

### Flowability

( هـ ) القابلية للانسياب مع الماء

وهي بالنسبة لمسحوق المادة الحاملة تمثل المعدل الذي يمكن عنده للمادة أن تنسكب أو تتحرك أو تزاوح ، وهذه تتوقف على شكل الجزيء والكثافة ، وبدرجة أقل على حجم الجزيء . وأهمية هذه الخاصية عند تجهيز المستحضرات أنه كلما زادت القابلية للانسياب ، قلت القوى اللازمة لخلط وتشغيل المادة . ومن الناحية التطبيقية تحسن معدلات الأداء ، ويسهل التحكم في التصرف بزيادة القابلية للانسياب .

### Dustability

( و ) القابلية للصفير

خاصية مميزة لمساحيق المواد المخففة ، وهي ترتبط بالقابلية للانسياب مع الهواء والانتقال مع تيارات الهواء في مساحة محدودة من مكان المعاملة ، ويمدى ارتباط المسحوق على سطح النبات بعد المعاملة . ولا توجد طريقة دقيقة حتى الآن لتقدير القابلية للصفير في المعمل ، ولكن يمكن تقدير ذلك تحت الظروف الحقلية .

### Abrasiveness

( ز ) التآكل

حيث تسبب بعض المواد الحاملة أو المخففة تآكل أوعية التجهيز أو القياس ، أو تحدث اتساعاً لفتحة جهاز التوزيع في آلة التطبيق ، مما يغير من معدل التصرف ، ومن ثم تزيد معدلات حجوم الرش ، وبالتالي عدم دقة التطبيق . ومن أمثلة المواد المحددة للتآكل : البيروفيليت ، واليوميك ، والسليكا ، والديافنوميت غير المحددة للتآكل تشمل الكاؤولينيت ، والتالك .

### ٣ - المواد الحاملة المحببة

#### Granular carriers

هى مواد ذات طبيعة خاصة تكون أساس معظم المبيدات المحببة ، فقد تكون ذات أصل معدنى مثل : الأتابلوجيت ، والموتمورولينيت ، أو أصل نباتى ، مثل : قوالب الذرة . والنباتية ذات صفات طبيعية مطلوبة ، فهى أقل فى الوزن ، ولها ميل قليل لتكوين الجسيمات التى تنتشر بالرياح نتيجة للاحتكاك ، بالمقارنة بالمواد الحاملة المعدنية . ولقوالب الذرة مقدرة بسيطة على الامتصاص ، بعكس المواد المعدنية . ومن الموصفات التى يجب مراعاتها عند تجهيز الحبيبات ما يلى :

#### ( أ ) حجم الحبيبات

#### Particle Size

يتراوح للمادة الحاملة فى الحبيبات بين ٤٤٦٠ إلى ١٧٧ ميكرومتر ، ولكن لا تستعمل حبيبات تعطى هذه الحجم فى التطبيق الفعلى ، ولكنها تجهز بحيث تعطى مدى ضيقاً حتى يمكن تحقيق تجانس المنتج ، وتقليل الانفصال لأكبر حد ممكن ، وإمكانية قياس الكمية المطلوبة بدقة ، مع تحقيق توزيع متجانس للجسيمات . ولقد اتفق على أن يعبر عن مدى الهجوم بالصورة التالية : ١٥/٨ ، ٣٠/١٦ ، ٣٥/٢٠ ، ٤٠/٢٠ ، ٦٠/٣٠ . ولقد جرى العرف بين موردي المواد الحاملة المحببة على أن ٩٠٪ من الحبيبات فى أى صورة من الصور السابقة يجب أن تقع داخل المدى المطلوب .. وعلى سبيل المثال .. فإن المدى ٣٠/١٦ يعنى أن ٩٠٪ من الحبيبات يتراوح حجمها بين ١٦ و ٣٠ مش . أما ال ١٠٪ الباقية ، فتقع حجمها من ١٦ إلى ٣٠ . والمجدول التالى (٤-٢) بين العلاقة بين حجم الحبيبات وعددها فى الجرام الواحد ، ومنه يتضح أن أحسن توزيع فى التطبيق يمكن تحقيقه كلما زادت دقة الحبيبات . وليس هناك أدلة على مدى الاستفادة العملية ، حيث أظهرت الدراسات الحقلية عدم تأثير هذا العامل . ولقد ثبت أن عدد الحبيبات/ حجم مادة محببة يتوقف على حجم الحبيبة ، وتوزيع الهجوم ، والكثافة الظاهرية للمادة الحاملة المحببة .

جدول ( ٤ - ٢ ) : العلاقة بين حجم الحبيبات وعددها فى الجرام .

حجم الحبيبات ( مش )	عدد الحبيبات فى الجرام
٣٠/١٦	٢٦٦٨
٣٥/١٨	٥١٣٧
٥٠/٢٥	٢٠٢٨٢
٦٠/٣٠	٢٤٨٠٢

#### Sorptivity

#### ( ب ) المقدرة على الامتصاص

فى المواد الحاملة للمحبيبات لها نفس وظيفة المواد الحاملة للمساحيق الناجمة عن التركيب البلورى

ومساحة السطح المعرض وفي المواد الحاملة المعدنية للمحبيات ، مثل الأتابلجيت ، والمتموروليت ذات المسامية العالية تقترب المقدرة على الامتصاص من تلك الخاصة بمساحيق نفس المواد . وفي محبيات البوروفليت ، والحجر الجيري ذات المسامية القليلة نسبياً نجد أن القدرة على الامتصاص ترجع إلى النشاط السطحي . فكلما زاد حجم المحبيات نقصت مساحة السطح . لذلك يشكل الأتابلجيت خلال عملية تجهيز المحبيات بما يحسن من قدرته على الامتصاص ، ثم تجري عملية تكليس للمحبيات التي سبق تشكيلها ، مما يؤثر على محتواها من الرطوبة ، والنشاط ، والصلابة ، وميلها للتكسير في الماء . وتعرف الاصطلاحات التالية طريقة معالجة المواد الحاملة المحببة :

«أ» مادة حاملة غير مشكلة «ب» مادة مشكلة

«ر م ف» مادة منتظمة التطاير (RVN) غير مكلسة ، سريعة الانهيار في الماء

«ل م ف» مادة قليلة التطاير (LVM) مكلسة تقاوم الانهيار في الماء .

والمواد الحاملة المحببة من أصل نباتي تشمل قوالب الذرة وقشور البكان أو الجوز . وتماثل مقدرة قشور الذرة على الامتصاص محبيات المونموروليت ، أو الأتابلجيت . وتختلف هذه المقدرة تبعاً للمصدر وعمليات التجهيز . أما مقدرة قشور البكان أو الجوز على الامتصاص ، فهي تعادل أقل من نصف مقدرة محبيات الأتابلجيت .

## Bulk density

( جـ ) الكثافة الظاهرة

هي العامل المحدد لوزن محبيات المبيدات التي يمكن أن تحمل في قادوس آلة المعاملة . وحيث إن المقدرة على الامتصاص تتناسب عكسياً مع الكثافة الظاهرة ، فإنه يمكن تحميل وزن صغير من المادة ذات الامتصاص العالي ، عما في حالة نفس الحجم من مادة ثقيلة ، ولكنها قليلة الامتصاص . ومن الناحية التطبيقية يفضل استخدام محبيات الأتابلجيت للملاصقة من وجهة نظر الكثافة الظاهرة والامتصاص ، حيث إن عملية خلط الأتابلجيت بالمبيدات السائلة أو محاليلها لا تغير من شكل أو حجم المحبيات ، لأنه خلال عمليات الخلط ( التغليف ) يحدث امتصاص للمبيد السائل على المحببة ، مما يؤدي إلى زيادة وزنها ، دون أي تغير محسوس في الحجم . ونظراً لأهمية التحكم في معدل خروج المحبيات من أجهزة التطبيق ، كان لابد من التحكم في الكثافة الظاهرة للمنتج النهائي .

## Surface acidity

( د ) حموضة السطح

الخاصة بالمواد المحببة المعدنية لها نفس المواصفات والتأثيرات التي سبق الكلام عنها مع المواد الحاملة والمخففة للمساحيق ، ويجب أن تعامل على هذا الأساس .

## Mechanical strength

( هـ ) قوة الشد الميكانيكية

تعني قدرة المادة الحاملة المحببة على مقاومة الاحتكاك عند تعرضها للضغط الميكانيكي خلال

عمليات التجهيزات والتعبئة والنقل . ويؤدي حدوث الاحتكاك إلى نقص في حجم الجزيئات ، وبالتالي تكوين حبيبات دقيقة غير مطلوبة ، لذلك يفضل استخدام محبيبات الترموروليت والأتابلوجيت ، لأن لها قوة شد ميكانيكية كافية ، أما المواد ذات الأصل النباتي ، مثل قوالب الذرة ، أو قشور البكان ، أو الجوز ، فتقاوم قوى الاحتكاك .

## Water break down

( و ) التحطيم في الماء

من الممكن انفراد المادة الفعالة من المبيدات المحببة عن طريق تحطيم جزيئات المادة الحاملة نتيجة لفعل الماء . ولقد ثبت أن محبيبات الأتابلوجيت والمونتموروليت تتكسر أو تنتفخ بالماء ، مما يؤدي لانفراد المادة الفعالة ، ولا يحدث ذلك مع البيروفليت أو كربونات الكالسيوم .

## Solvents

٤ - المذيبات

نظرًا لأن الكيمياء الخاصة بالمبيدات لا تلوب في الماء ، كان من الضروري استخدام بعض المذيبات العضوية لتجهيز المستحضرات السائلة أو المركبات السائلة التي تستعمل في تجهيز المستحضرات الجافة . وتقسّم الأنواع المختلفة من المذيبات تبعاً للمكونات ، ونوع المادة الكيميائية ، والتركيب ، والوظيفة . وفيما يتعلق بمستحضرات المبيدات يستحسن تقسيم المذيبات إلى قطبية Polar وغير قطبية Non-polar .. والأخيرة تقع فيها معظم المبيدات ذات الأهمية الاقتصادية ، مثل : الأيدروكربونات ، والمذيبات البترولية المقطرة . وتشتمل المذيبات القطبية على الكيتونات ، والإسترات ، والجليكول ، وإثيرات الجليكول ، والأحماض الأميدية . وتقسّم الأيدروكربونات ومشتقات البترول إلى الأنواع الأليفاتية والعطرية تبعاً للوظيفة والأهمية الاقتصادية . والكيميائي المشتغل في تجهيز المستحضرات قد يختار المذيبات القابلة أو غير القابلة للامتزاج بالماء ضمن المذيبات القطبية . وهذا العامل بالإضافة للأهمية الاقتصادية تحدد اختيار المذيب القطبي المناسب في هذا الخصوص .. وفيما يلي أهم المواصفات الخاصة بالمذيبات التي تستخدم في تجهيز مستحضرات المبيدات :

## Distillation range and boiling point

( ١ ) مدى التطور ونقطة الغليان

نمبر عن قابلية المذيب للتطاير تحت ظروف التجهيز ، أو التطبيق الميداني للمستحضرات . ونقطة الغليان للمذيبات النقية تمثل درجة الحرارة التي تكون فيها الحالة السائلة في حالة اتزان مع الحالة البخارية للمادة تحت ضغط معين ( الضغط الجوي العادي / نقطة الغليان العادية ) . وغالبًا تستخدم

مخاليط من الأيدروكربونات لكل منها نقطة غليان خاصة بها ، ولتقدير مدى الغليان تجري عملية تقطير للمادة وتسجل درجات الحرارة عند نزول أول نقطة في المستقبل وخلال مراحل الفصل كنسبة مئوية للحجم ، حتى يقف حدوث أى تقطيرات أخرى من العينة ( تعرف هذه الطريقة بطريقة تقطير إنجلر Engler ) . ومن أكثر المذيبات الأيدروكربونية استعمالاً في مستحضرات المبيدات أنواع الزيولين التي تنقطر على درجة حرارة تتراوح من ١٢٣ - ١٦٥ م ، أما المذيبات العطرية من النافثا الثقيلة ، فتقطر في مدى من ١١٧ م حتى ٢٨٧ م . وتستعمل المذيبات الأيدروكربونية الأليفاتية بكميات كبيرة جداً ، ومعظمها من أنواع الكيروسين ، وتقطر في مدى حرارى من ١٩٠ م حتى ٤٧٥ م .

والمذيبات القطبية عادة تكون ذات درجة نقاوة عالية نسبياً ، بالمقارنة بالمذيبات الأيدروكربونية ومن النادر أن يزيد مدى التقطير عن ١٢ م . ويفضل اختيار المذيبات ذات درجات الغليان الأعلى من ٩٤ م حتى ٩٩ م . وفي بعض الحالات الخاصة التي يخشى من مظاهره الذوبان والضرر على النبات يمكن استخدام مذيبات ذات نقط غليان منخفضة ، مع اتخاذ الاحتياطات المناسبة والحر الشديد .

### Specific gravity ( density )

### ( ب ) الكثافة النوعية

عبارة عن وزن حجم معين من المذيب بالنسبة لوزن نفس الحجم من الماء على درجة حرارة قياسية . ويعبر عن الكثافة بوحدات حجم/ مليلتر . وإذا أخذت درجة الحرارة في الاعتبار ، تصبح قيم الكثافة مطلقة . وتعتبر المذيبات الأليفاتية كالكيروسين أقل المذيبات الأيدروكربونية كثافة ، حيث تتراوح بين ٠,٧٦ إلى ٠,٧٩ ، ولأنواع الزيولين كثافة متوسطة من ٠,٨٥ حتى ٠,٨٨ ، بينما كثافة النافثا العطرية الثقيلة تتراوح من ٩٢ , حتى ٩٥ .

### Kauri - butanol value

### ( ج ) كورى - بوتانول

يطلق أحياناً ( رقم KB ) ، وهو يعبر عن مقدرة الإذابة للذئيب . وهو رقم نسبي مقارن بالتولوين ( ١٠٥ ) . وفي معظم الأيدروكربونات العطرية المستخدمة في مستحضرات المبيدات يكون الـ KB قريباً من النسبة المئوية الحجمية للعطريات الموجودة في المذيب .

### Aromatic content

### ( د ) المحتويات العطرية

تقدر للمذيب الأيدروكربوى الذى يستعمل في مستحضرات المبيدات ، وتقاس على أساس



النسبة المثوية للحجم . وكقاعدة عامة .. تزداد مقدرة الإذابة للمذيب بزيادة محتواه العطري ، وبالطبع يزداد الثمن . وتتراوح هذه المحتويات بين ٨٥ إلى ٩٥٪ في المذيبات التابعة لمجموعة الزيوليت والنافثا العطرية الثقيلة . وغالباً تزود نشرات المذيبات بقائمة المواصفات لكل تحضيرة . وينص على أن المحتوى العطري حول النسبة ٩٥٪ . وعندما تكون المستحلبات أو الزيوت المركزة ذات ذوبان محدود نسبياً على درجات الحرارة المنخفضة ، فإن الكيمياء المشتغل بالمستحضرات يجب أن يجري اختبار الثبات البارد مستخدماً عينات من المذيبات ذات قيم KB مختلفة ، وذات مكونات عطرية قريبة بقدر الإمكان من الحد الأدنى لمواصفات المذيب الخاص .

### Flash point

### ( هـ ) نقطة الوميض

لأي مذيب تعبر عن مدى الاشتعال ، وهي درجة الحرارة التي يشتعل عندها المذيب تحت ظروف محكمة في جهاز قياسى . وعند اختبار المذيب في تجهيز المستحضرات الخاصة بالمبيدات يجب أن يختار المذيب الذى يتميز بدرجة وميض عالية ، بالإضافة إلى المواصفات الأخرى المناسبة . وفي المستحضرات السائلة تكون أقل درجة وميض للمذيب ٢٧° م . وأي سائل يقل درجة وميضه عن ذلك يجب أن يعامى في عبوات عليها علامة تحذير باللون الأحمر تدل على قابلية المحتوى للانفجار ، وإذا كان هذا السائل مذيئاً عضوياً ، فيجب أن تتخذ احتياطات أكثر لتفادى حدوث الحريق خلال التجهيز أو الشحن .

### Solvency

### ( و ) الإذابة

عبارة عن مقدرة المذيب على إذابة مادة معينة أو مجموعة من المواد تحت ظروف محددة . وتزداد مقدرة المذيبات المستخدمة في مستحضرات المبيدات بالترتيب التالى : المذيبات الأليفاتية ، ثم العطرية حتى القطعية . وتختلف حدود الإذابة المناسبة اختلافاً كبيراً بين مجموعات المبيدات المختلفة ، وحتى داخل المجموعة الواحدة كما في حالة المبيدات الكلورينية الحلقية ، فالكلوروسين العادى — هو من أضعف المذيبات — قادر على إذابة أوزان دقيقة من الكلورودين النقى ، بينما الأندرين يذوب بدرجة محدودة في العطريات ، ومن النادر أن يجهز بتركيزات أعلى من ٢٠٪ بالوزن أو ١٩,٢ جم / ١٠٠ مليلتر . وقد يعبر عن الذوبان بوحدات مثل وزن المذاب بالجرام / ١٠٠ جم مذيب ، أو بالنسبة المثوية لوزن المذاب بالجرام / ١٠٠ جم محلول ، أو وزن المذاب بالجرام / ١٠٠ مليلتر محلول . واختبارات الإذابة تغطى مدى واسعاً من درجات الحرارة حتى — ١٦° م ، وقد تمتد حتى — ٣٩° م في اختبار الثبات البارد .

### ( ز ) القابلة للامتزاج بالماء

### Water miscibility

عند تجهيز المركبات القابلة للاستحلاب يجب اختيار المذيبات غير الذائبة نسبياً في الماء ، مثل الأيدروكربونات الأليفاتية والعطرية . وتبرز مشكلة حقيقية عندما تزداد قطعية المذيبات ، حيث تصبح أكثر ذوباناً في الماء . ولو أن بعض المذيبات ، مثل الهكسان الحلقي ، أو الأيزوفورون قليلة الذوبان في الماء ، إلا أنها تستخدم بفاعلية خاصة عندما تخلط مع الأيدروكربونات العطرية . والمذيبات التي لها قطعية عالية ، مثل : الجليكول ، والأميدات تستخدم عادة مخلوطة مع المذيبات الأيدروكربونية .

### ( حـ ) اللزوجة

### Viscosity

ذات تأثير ثانوى على نوعية وصفات المركبات القابلة للاستحلاب ، وكلما زادت لزوجة المذيب المستخدم في المركبات القابلة للاستحلاب ، ينقص معدل التبلور ، وذلك عندما تنخفض درجة حرارة المركز لأقل من نقطة تشبع المحلول . لذلك يجب توخى الحذر عند إجراء اختبارات الثبات الباردة خلال أقصر مدة ممكنة تجنباً لتقدير الذوبان عند درجة الحرارة المنخفضة ، لأن حقيقة ما حدث هو تأخير تكوين البلورات في المركز . واللزوجة العالية تعوق التنظيم الجزيئ والبلورى وتغذية المحلول بقليل من البلورات Seeding قد يساعد أحياناً على زيادة معدل التبلور نتيجة لإتاحة وجود سطح تتكون عليه البلورات من المحاليل الزائدة التشبع . ويتناسب انتشار المركبات القابلة للاستحلاب في الماء عكسياً مع اللزوجة ، لذلك فإن المركز غير اللزج يفضل تجهيزه مع مذيب ذى لزوجة منخفضة بقدر الإمكان ، مع محاولة تحقيق المواصفات المطلوبة الخاصة بالذوبان .

ومن الضروري إجراء تجارب السمية على الثدييات والنبات باستخدام مستحضرات المبيدات ، لأن المذيبات تلعب دوراً في هذا الخصوص ، حيث تسرع أو تؤخر من نفاذية المبيدات خلال الجلد ، وبالتالي التأثير على الأعين وغيرها . لذلك يجب أن تشمل بطاقات الأمان الخاصة بالمبيدات على تأثير كل مكونات المستحضر . ولقد ثبت أن المذيبات الأيدروكربونية أكثر سمية على النباتات من الأنواع الأخرى ، كما وجد أن الأيدروكربونات ذات درجة الغليان العالية أكثر سمية على النباتات .

### ( ط ) اللون

### Colour

لا يمثل اللون أى أهمية إذا كان مستحضر المبيد يستخدم في الزراعة ، أما في مستحضرات المبيدات المنزلية ، فإن المذيب الملون يتلف الحوائط والأثاث ، لذلك يجب استخدام مذيبات عديمة

اللون أو ذات لون خفيف جدًا ، كما في حالة الكبروسين عديم اللون والرائحة كأساس للمبيدات الزيتية .

## Odour

## ( د ) الرائحة

رائحة المذيب بالنسبة لمستحضرات المبيدات الزراعية ليست ذات أهمية كبيرة ، كما أن معظم المذيبات الألدروكربونية لها رائحة مميزة . والتغيرات التي تحدث في رائحة المذيب قد ترجع إلى تغير التركيب ، مما يستدعي إجراء اختبار سريع للتأكد من تأثيرها على النباتات ، وكذلك على مقدرة الإذابة للمبيدات . أما بالنسبة لمستحضرات مبيدات الآفات المنزلية يجب أن نغادى وجود رائحة بقدر الإمكان ، لذا تستخدم المذيبات الأليفاتية لأنها عديمة الرائحة ، كما تضاف بعض المواد العطرية التي تعطى رائحة مرغوبة للمستهلك .

## Surfactants

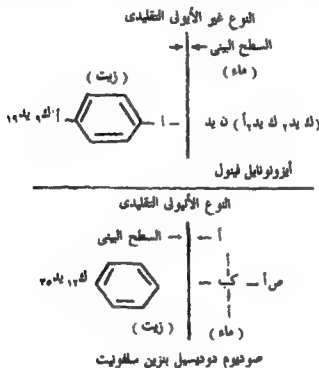
## ٥ - المواد ذات النشاط السطحي

المواد ذات النشاط السطحي تقلل الجذب البيني السطحي بين السوائل غير الممتزجة أو بين سطوح السوائل والمواد الصلبة . وهناك عدة تقسيمات لوظيفة هذه المواد تعتمد أساساً على صفات المادة نفسها . ففي حالة مستحضرات المبيدات تتمثل هذه الصفات في القابلية للبلل ، والانتشار في حالة المساحيق القابلة للبلل ، بينما تتمثل في المقدرة على الاستحلاب في حالة المركبات القابلة للاستحلاب . وتستخدم هذه المواد لترتيب النظم المحتوية على وسطين غير مختزجين . لذلك يجب أن يشتمل التركيب الجزيئي لهذه المواد على جزء يتجه نحو الوسط الأول ، بينما يتجه الجزء الآخر نحو الوسط الثالث ، بمعنى أنه إذا كان النظام يشتمل على زيت وماء ، فإن الجزء الأول من الجزيء يتجه نحو الماء ، والثاني يتجه نحو الزيت . وستتناول فيما يلي أهم مواصفات المواد ذات النشاط الصمغى :

## ( أ ) الطليحة الكيميائية للمواد ذات النشاط السطحي

قد تكون أنيونية ، أو غير أنيونية ، أو كاتيونية . وفي المستحضرات الزراعية للمبيدات تلعب المواد الأنيونية وغير الأنيونية الدور الرئيسى . وشكل (٤-١) يوضح كيفية عمل نوعين من المواد ذات النشاط السطحي .. وبالرغم من الكفاية النظرية للكاتيونات ، إلا أنها لم تستخدم على النطاق العملى . ومن أحدث المجموعات تلك التى تشتمل على المواد الأمفوتيرية التى تجمع بين صفات المواد الأنيونية والكاتيونية . وتتوقف تأدية وظيفة كل نوع على درجة حموضة المستحلب الكلى . والمواد المستحلبة غير الأيونية تقبل الخلط مع غيرها من المواد المستحلبة الأنيونية والكاتيونية ، والتى لا تقبل الخلط مع بعضها . أما المواد الجبللة المستخدمة في المساحيق القابلة للبلل عادة تكون ذات طبيعة

أنيونية ، ومعظمها يتكون من أملاح الصوديوم للألكيل بنزين سلفونات . وتعمل المواد الناشرة والمبللة التي تدخل في المساحيق القابلة للبلل عن طريق توزيع الشحنات الكهربائية لجميع الجزيئات بنفس الدرجة . والتأثير في هذه الحالة يرجع إلى تنافر الجزيئات بعضها البعض ، ومن ثم تقاوم التكتل أو التجمع . ومعظم هذه المواد من نوع سلفونات اللجنين مع كاتيونات الصوديوم ، أو الكالسيوم ، أو سلفونات الصوديوم ، أو الكالسيوم للفينولات الضخمة . وغالباً ما تكون هذه المواد الناشرة على صورة جافة أو مساحيق صلبة ، مما يسهل اندماجها مع المساحيق القابلة للبلل .



شكل ( ٤ - ٩ ) : كيفية عمل المواد ذات النشاط السطحي .

## Solubility and miscibility

( ب ) اللزجان والاحتجاج

حتى تكون المستحلبات المركزة للمبيدات متجانسة يجب أن تذوب مكوناتها مع بعضها البعض في النظام الكامل تحت ظروف التخزين والاختبار . لذلك كانت أول خطوة في تحضير المستحلبات المركزة هي محاولة إيجاد المذيب المناسب لإذابة المبيد المراد تجهيزه ، ثم تختار المادة المساعدة على الاستحلاب بحيث تغطي أحسن درجة انتشار أو استحلاب ، وبعد ذلك تجري اختبارات التخزين لتحديد ملاءمة المادة المستحلبة للزجان والاختلاط مع نظام المبيد والمذيب معاً . وعادة يظل النظام السطحي مختلطاً في المستحضر النهائي عندما تستخدم المذيبات العطرية . أما في حالة المذيبات الأليفاتية ، مثل الكيروسين ، وعندما يكون تركيز المادة الفعالة قليل نسبياً ( ٢٠ ٪ كلوردين ) ، فإن هناك احتمالاً لانفصال النظام المساعد على الاستحلاب من المركز القابل للاستحلاب . ويمكن

تفادى هذا الاتصال إذا استخدمت مواد مساعدة على الاستحلاب تلدوب أو تمتزج مع الكيروسين ، أو عن طريق استبدال الكيروسين بالزيتين أو أى مذيب عطري آخر .

#### ( ج ) القابلية للخلط

#### Compatibility

عند اختيار أى مادة مستحلبة لتجهيز المركز القابل للاستحلاب يجب أن نجرى اختبارات للتأكد من عدم حدوث تفاعل كيميائى بين المادة المستحلبة والمادة الفعالة . وعادة ماتكون هذه التفاعلات فى اتجاه هدم المستحضر نتيجة لفقد فعل المبيد ، وربما فقد الاستحلاب فى النظام النهائى . لذلك يجب الحذر عند استخدام المستحلبات المحتوية على أملاح الأمين الأنيونية التى تتفاعل مع المبيدات الكلورينية ، أو إسترات الفوسفات الفعالة . وعلامة حدوث هذه التفاعلات هو التغير السريع فى لون النظام فى اتجاه السواد .

#### ( د ) الثبات

#### Stability

من المعروف أن المواد المستحلبة الأنيونية وغير الأنيونية الإثيرية المستخدمة فى مستحضرات المبيدات ثابتة تحت ظروف التطبيق العملى . ومن جهة أخرى .. فإن المواد ذات النشاط السطحي غير الأيونية الإستراتيجية تتحلل على المدى الطويل ، أو تحت ظروف اختيار التخزين . ولقد ثبت أن كلوريد الأندروجين الحر الذى ينطلق من عملية الانهيار فى المبيدات الكلورينية قد يسبب التحلل المائى لرابطة الإستر . كما اتضح أن المواد ذات النشاط السطحي الكاتيونية المستخدمة فى المستحضرات الخاصة بالمبيدات ثابتة تحت ظروف التطبيق العملى .

#### ( هـ ) الحالة الطبيعية

#### Physical state

معظم المواد المستحلبة فى تجهيزات المبيدات غالباً تكون على صورة صلبة أو سائلة ، ولا يعرف حتى الآن وجود مواد مستحلبة متطايرة تستخدم للمركبات القابلة للاستحلاب ، والتى تناسبها المستحلبات السائلة . أما فى المساحيق القابلة للبلل ، فيفضل المواد المبللة والناشرة الصلبة أو الجافة . ويفضل أن يكون حجم الجزيئات أقل من ١٠٠ مئ ، حتى يتحقق تجانس مع الخلط . وقد يحدث تبلور جزئى لبعض المستحلبات السائلة فى مستحضرات المبيدات إذا خزنت لمدة طويلة . وإذا حدث ذلك فى البراميل أو العبوات المحتوية على المبيد ينصح بتسخين البراميل وخلط المحتويات جيداً بـرج البراميل أو درجتها قبل تفريغها . ولتفادى حدوث التبلور الطبيعى يمكن إضافة بعض المذيبات بكمية صغيرة لضمان تجانس المنتج النهائى .

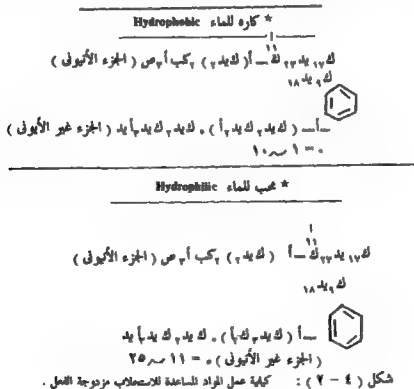
#### ( و ) المواد المساعدة للاستحلاب مزوجة الفعل

#### Paired emulsifiers

نظراً لوجود عدد كبير من التركيبات الجزيئية والمكونات فى المبيدات وجدت اختلافات كبيرة فى

القابلة للاستحلاب . وما زاد الأمر تعقيداً وصعب الحصول على المادة المستحلبة المناسبة اختلاص الزيوت في المذيبات المختلفة ، وكذلك ضرورة أن يتساوى ويتجانس التركيز النهائي لمستحلب الميب في الماء ذي درجات العسر المختلفة ، علاوة على أن درجة حرارة ماء التخفيف قد تؤثر على الاستحلاب .

وبزيادة عدد مستحضرات المبيدات والمنتجات النهائية المطلوبة في مجال مكافحة الآفات تظهر مدى صعوبة توفير المواد المساعدة على الاستحلاب المناسبة وبالعدد المناسب . وللتغلب على هذه المشكلة طور المشتغلون في هذا المجال المستحلبات المزودة التركيب والفعل ، حيث يتكون المستحلب من مركبين ، كلاهما يحتوى على مخلوط من جزئين : أحدهما أنيوني ، والآخر أيوني ، ولكن بدرجات مختلفة من حيث الحب أو الكراهية للماء والدهون ( مثال ذلك : أن يكون أحد المركبات مناسباً للمخلوط مع المبيدات المحبة للدهون Lipophilic ، بينما الآخر مناسباً للمبيدات المحبة للماء Hydrophilic ومذيباتها ) . وهذا النظام يمكن استخدامه مع ٩٠ — ٩٥٪ من مستحضرات المبيدات عن طريق تعديل وتغيير النسبة بين المكونين في المخلوط المستحلب .. وفيما يلي مثالان لازدواج المواد المستحلبة . ونظراً لاختلاف مواصفات المذيب من تحضيرة لأخرى ، وكذلك الحال بالنسبة للمادة الكيميائية الفعالة كمييد ، كان من الضروري ضبط وتعديل التوازن بين الحب والكراهية للماء ، حتى تضمن تجانس الاستحلاب في المنتج النهائي . والتعديل يتم بإضافة المواد المستحلبة المزودة . وإذا لم يتحسن التوازن يمكن إضافة مادة مستحلبة أخرى مساعدة غالباً ما تكون مطلوبة في الجانب المحب للماء Hydrophilic وهنا يزيد من كفاءة أزواج المستحلبات شكل (٤-٢) .



## ٦ - المواد الإضافية

### Adjuvants

تضاف هذه المواد إلى مستحضرات المبيدات لتحسين النوعية أو الصفات المرتبطة بالتأثير على الآفة ، وعلى سلوك المبيد في البيئة . وتختلف أنواع المواد الإضافية اختلافاً كبيراً في النوع والتركيب والوظيفة . وستناول فيما يلي أهم هذه المواد واستخداماتها .

#### ( أ ) المواد المساعدة على الفعاذ

### Penetrant aids

من المعروف أن هناك عاملين مؤكدين يؤثران على الكفاءة البيولوجية لمستحضرات المبيدات هما :-(١) نفاذ المستحضر خلال غشاء الحماية الخارجي ذى الطبيعة اللبيدية للآفة ، وكذلك (٢) معدل تفاعل المبيد مع مكان التأثير الحيوى الهام . وإذا كان غظل المبيد للغشاء الراق غير متوالم مع المستحضر يمكن إسراره أو إبطاؤه عن طريق إضافة بعض المواد ذات النشاط السطحي غير الأيونية للمستحضر ، تبعاً لصفات السطح لهذه المواد . ويمكن التأكد من دور المادة السطحية في زيادة أو عدم زيادة التخلل عن طريق تجربة مقارنة عندما تضاف لأحد محاليل المبيد مادة كارهة للماء وللمحلول الآخر مادة محبة للماء ، ثم يقارن الفعل البيولوجى مع المحلول الأصل . ويجب أن يكون تركيز المواد المساعدة للتخلل كافياً في المحلول النهائي ( جوالى ٠,٥ ٪ بالوزن ) . ولقد أدت إضافة بعض المواد غير الأيونية إلى مضاعفة الفعل البيولوجى .

#### ( ب ) المواد المعدلة حموضة السطح أو للخطاط

### Deactivators

معظم المعادن والمواد غير العضوية المستخدمة كمواد حاملة أو مخففة للمستحضرات الجافة تكون ذات حموضة سطحية ، مما يساعد أو يسرع من انبهار العديد من المبيدات العضوية . ولتفادى هذه المشكلة يجب أن تعادل حموضة السطح عن طريق إضافة المواد المعدلة لحموضة السطح ، والتي عادة ما تكون مركبات عضوية تشارك أو تمنح زوجاً من الإلكترونات للمراكز الحامضية للمادة المساعدة النشطة . وهذه المركبات العضوية قد تكون إثيرات ، أو جليكولات الإثير ، أو كيتونات ، أو إسترات ، أو أحماض أميدية ، أو سلفوكسيدات . وفيما يلي أمثلة للمركبات ذات الإلكترونات :

أ يد ك يد ٢ - أ - ك يد ٢ - ك يد ٢ - ك يد ٢  
داى إيثيلين جليكول



هكسامثيلين تترامين  
HMT

ولقد ثبت أن اليوريا تصلح كإداة معدلة للنشاط السطحي للعديد من المعادن المستخدمة في مستحضرات الألترين ، ولكنها لم تناسب الميتاكلور ، حيث لم يكن هناك توافق بين النظم ميتاكلور/ يوريا والمراكز الحامضية لمعادن الطين . ولقد ثبت أن HMT مناسب جدًا لمستحضرات الألترين منفردًا ، أما عند خلط الألترين بالميثيل بلاتيون ، فيفضل استخدام مادة من النوع المتبادل ، مثل الناي إيثيلين جليكول ، كما اتضحت فعالية الأحماض الدهنية في مستحضرات الميثيل بلاتيون على الأتابولجيت .

### Anti - Caking agents

( جـ ) المواد المانعة للتعجن

عندما تجهز مركبات التغير أو المساحيق القابلة للانتشار في الماء أو المحببات بتركيزات عالية تقارب نقطة التشبع للمواد الحاملة يكون هناك احتمال كبير للتعجن خلال التخزين عندما تتماسك الجسيمات نتيجة لاحتكاكها بعضها البعض حتى تحقق الحد الأدنى من مقاومة التكسير الطبيعي . وإذا حدثت هذه الظاهرة في المستحضرات الجافة للمبيدات السائلة يكون سببها أن الطبقة السطحية الرقيقة للسائل كونت روابط لاصقة . والتعجن شائع المحلول في المستحضرات الجافة الخاصة بالمبيدات الصلبة التي تجهز بتغليف محلول أو منصهر المبيد بعد التبريد وحدث التبلور بين سطوح الجسيمات .

وتؤدي إضافة المواد المانعة للتعجن إلى منع تكوين الروابط اللاصقة أو الطبيعية بين الجسيمات . ومن أكثر المواد شيوعًا في مستحضرات المبيدات الجافة : الطين الدياتومي ، والسليكا المصنعة الدقيقة ، والسليكات ، كما يصلح الأتابولجيت لهذا الغرض . ويشترط في أي مادة مانعة للتعجن أن تكون كثافتها الظاهرية منخفضة ، ومقدرتها على الامتصاص عالية ، لذلك تفضل المواد ذات حجم جزيئات دقيق ، ومساحة سطح كبيرة ، كما يشترط في هذه المواد ألا تذوب في أي من الأوساط العضوية أو السائلة في المستحضر . وتسبب تغيرات الحرارة تعجن المستحضر الجاف إذا كان محتويًا على مواد تذوب في الماء ، بالإضافة إلى وجود كمية كبيرة من الماء ( حوالي ١٪ أو أكثر ) ، حيث إن الرطوبة الموجودة تذيب المواد الفعالة القابلة للذوبان في الماء . وحدث تبخير للماء بعد ذلك يترك هذه المواد النابتة كما هي ، ويفيد في هذه الحالة استخدام المواد الماصة للماء ، أو تغليف الجسيمات بمواد أقل هيجروسكوبية .

### Dry lubricants

( د ) الشحوم الجافة

تحسن من معدل انسياب المستحضر ، وتشابه في هذه الوظيفة مع المواد المانعة للتعجن . وتفيد هذه المواد في المعاملة الجافة للبذور ، حيث إن استخدام المستحضر لا يتداخل مع أسلوب الزراعة أو معدل خروج البذور من آلة الزراعة . ومن أحسن الشحوم الجافة في مستحضرات المبيدات مسحوق الجرافيت ، وبودرة التلك ، وبعض إسترات المعادن .



## ( هـ ) الغرويات الحافظة

## Protective colloids

تستخدم في المستحضرات السائلة والمحاليل المائية للمساحيق الجافة القابلة للانتشار في الماء ، حيث منع تجمع أو ترسيب الجسيمات المنتشرة . وعادة تكون هذه الغرويات ذات وزن جزيئي عالي أو مواد متبلرة تذوب وتنتشر في المعلق الدائم . وميكانيكية عمل هذه المواد يكون إما عن طريق زيادة لزوجة الوسط ، أو بقيامها بمساواة توزيع الشحنات الكهربية لجميع الجسيمات المنتشرة ، وقد تعمل بالطريقتين معاً . ومن أكثر الغرويات شيوعاً بولي فينيل بيروليدون ، وكربوكسي ميثيل سليلوز الصوديوم ، والميثيل سليلوز ، والبيومين الدم ، والكولاجين . والبيتونيت القابل للإنتفاخ بالماء يعتبر مثلاً للغرويات غير العضوية ويستخدم بكثرة في الولايات المتحدة الأمريكية .

## ( و ) المواد اللاصقة

## Stickers

هي مواد تضاف لمستحضرات المبيدات المركزة ، ومن الشائع إضافتها لحزان محلول الرش قبل التطبيق مباشرة . وهذه المواد تمنع انزلاق محاليل الرش من على أسطح النباتات المعاملة . وبعد تبخر الماء أو المذيب تقوم اللاصقات بتأخير زوال رواسب المبيدات بالمطر أو الرياح . ومن أكثر المواد شيوعاً في مستحضرات المبيدات : الغرويات الحافظة ، والمواد الجيلاتينية ، مثل : ألبومين الدم . ويمكن استخدام البولي إيثيلين بولي سلفيد (PEPS) . ومعظم المواد اللاصقة مجهزة على أساس إضافتها وقت التطبيق ، وليس مع المستحضر المركز .

## ( ز ) المواد المانعة لإثارة مساحيق التطهير

## Anti - dusting agents

تقلل من انطلاق حبيبات صغيرة عند التطبيق بالمساحيق القابلة للانتشار بالماء ، وكذلك المحبيبات ، وغالباً ما تكون سوائل تكون جسيمات في متبى الدقة للمواد الجافة يلتصق بعضها ببعض ، مما يجعلها أقل حساسية للانتشار بالرياح أو التعلق في الهواء . وحيث إن معظم المساحيق تحتوي على مواد شديدة السمية لعمال المكافحة ، مثل : الثيوفوسفات ، أو المواد الزيتية في مستحضرات الفطرية التي تستخدم في معاملة التقاوى يجب أن تضاف إليها مواد سائلة تذوب في الماء ، مثل الجلسرين ، لتقليل القابلية للتصغير . ويجب ألا تؤثر هذه المواد على فاعلية المبيد المضافة إليه .

من المعروف أن محبيبات المبيدات المعبأة في أوعية متعددة الأغلفة تتعرض خلال التداول وأثناء الشحن إلى التكسير الميكانيكي ، مما يؤدي إلى تكوين جسيمات دقيقة نتيجة لتصادم الجسيمات مع بعضها البعض . وهذه الجسيمات الدقيقة غير مرغوبة ، لأنها تعمل بالرياح ، وتنتقل من مكان المعاملة للمحلول المجاورة ، مما يسبب ضرراً للمحاصيل القائمة ، خاصة إذا كان المستحضر خاصاً أكثر بأحد مبيدات الحشائش ، أو كانت مخلقاته ذات أثر باق طويل في حالة المبيدات الحشرية . ومن

أكثر الواد شيوعاً : الجلسرين ، أو زيوت الديزل ، أو زيوت الموتورات .

#### Anti - Foaming agents

#### ( ح ) المواد الماتمة للرغاوى

عبارة عن مواد ذات نشاط سطحي تقلل من قابلية تكوين الرغاوى لغيرها من المواد النشطة سطحياً ، والمستخدم كمادة مساعدة للاستحلاب ، أو مواد مبللة ، وذلك عند تخفيف المستحضر بالماء . وتكوين الرغاوى في خزان الرش غير مرغوب ، خاصة التي تقلب المحلول عن طريق الدوران ، حيث تؤثر الرغاوى على الضغط عند البشائر ، ومن ثم يتأثر معدل التصريف والفاعلية . وللتغلب على هذه المشكلة تضاف المواد الماتمة لتكوين الرغاوى إلى المستحضر المركز ، أو في خزان عمل الرش . ومن أمثلة هذه المواد : السليكون السائل ، أو الكحوليات الأليفاتية المحتوية على ٨ - ١٠ ذرات كربون .

## الفصل الخامس

طرق استخدام ميّداد الآفات كعامل  
محدد لنجاح المكافحة الكيميائية

أولاً : مقدمة

ثانياً : طرق استخدام الميّدات



## الفصل الخامس

### طرق استخدام مييدات الآفات كعامل محدد لنجاح المكافحة الكيميائية

#### أولاً : مقدمة

لقد ثبت من الدراسة الموجزة التي ذكرت في هذا المؤلف، أن مييدات الآفات الكيميائية تمثل أهم وسيلة لمكافحة الآفات الزراعية ، أو التي لها علاقة بصحة الإنسان وحيواناته المستأنسة ، كما نأكد لدينا مدى أهمية وقيمة هذه الوسيلة التي تم التوصل إليها بعد جهد وعناء امتد لسنوات عديدة ، علاوة على التكلفة الباهظة لجميع مراحل الكشف عن أى مييد جديد ، والتجارب الخاصة بتقييم التأثيرات المختلفة على الآفات وعوائلها ، وما يحيط بهما من مكونات البيئة . ولقد ذكرنا أنه لتحقيق مكافحة ناجحة ضد أية آفة لابد من اختيار المييد المناسب لكي يستخدم ضد الآفة المناسبة في الوقت المناسب بالطرق المناسبة ، علاوة على ضرورة أن تكون عملية المكافحة بكل مقوماتها ذات تكلفة اقتصادية . ومن هذا المنطلق يعتقد المؤلفان أن القائمين على عمليات مكافحة الآفات مسئولون مسؤولة كاملة عن نجاح أو فشل الوسيلة الكيميائية المتاحة ضمن برامج المكافحة ، لذلك .. برزت أمامنا ضرورة تناول موضوع طرق استخدام المييدات كأهم العوامل المحددة لنجاح مكافحة الآفات المستهدفة بدرجة تفوق الدور الذي يلعبه نوع المييد وغيره من العوامل الأخرى .

وبدون أى تجاوز لحدود المعرفة في هذا العلم يمكن القول أن المشكلة الرئيسية في مجال مكافحة الآفات بالمبيدات تتمثل في سوء التطبيق الميداني ، وعدم وصول المييد للآفة بالتركيز المطلوب ، وكذلك عدم إجراء عمليات المكافحة في الوقت المناسب ، مما يخلق العديد من الصعوبات في سبيل تحقيق الهدف المنشود ، بالرغم من استخدام أحدث المبيدات وأشدّها فاعلية . والمقصود بطريقة استخدام المييد «Method of application» هو أسلوب توصيل المييد بالتركيز المناسب المطلوب إلى الآفة مباشرة أو العائل الموجودة عليه ، بحيث يكون توزيع جزيئات المييد متجانساً ، لأن زيادة كيميالمبيد عن الحد الموصى به تؤدي إلى تأثيرات جانبية ضارة ، علاوة على تجاوز التكلفة الاقتصادية لعملية المكافحة . والتوزيع غير المتجانس ، والاستخدام الخاطئ يؤديان إلى الإضرار الشديد بالنبات ، وفشل المكافحة تماماً . وتقع مسؤولية تحديد أنسب الظروف الملائمة لإنجاح عمليات المكافحة إلى البيولوجيين التطبيقيين الذين تعاملوا مع المييد من البداية ، آخذين في الاعتبار الصفات الطبيعية

للمبيد ، ومواصفات الآلات المتاحة للتطبيق .

وتحدد الجوانب التي تتعلق بالمبيد من ناحية الصفات الطبيعية وعلاقتها بالتطبيق السليم بواسطة القائمين على التجهيز «Formulators» ، حيث ينحصر عملهم في تحويل المادة الفعالة النقية التي يصعب تناولها واستخدامها مباشرة إلى صورة مجهزة قابلة للتداول والتطبيق . والمشتغل بالتجهيز لا يضع في اعتباره العوامل التي يحددها البيولوجيون فقط ، ولكنه يأخذ في الحسبان المشاكل الخاصة بالتعبئة والخلط وضمان عدم تلف المستحضر أثناء النقل أو التخزين ، وحتى يصل للفلاح ، حيث مكان التطبيق . ومن الأمور الهامة أن يتعاون البيولوجيون التطبيقيون والقائمون بتجهيز المبيدات في دراسة قابلية وتوافق المبيد للخلط مع غيره من المبيدات المتاحة من نفس المجموعة أو من مجموعة أخرى ( مبيدين حشريين — مبيد حشري + مبيد فطري — مبيد + مادة منظمة للنمو الحشري أو النباتي .... ) ، لأن عدم التوافق في الخلط قد يؤدي إلى كوارث أثناء التطبيق ، أو بعد ذلك بفترة قصيرة ، بما ينعكس على إنتاجية المحصول المعامل بالمخلوط غير المدروس علمياً .

## ثانياً : طرق استخدام المبيدات

قد يستخدم المبيد على الهدف الحشري أو الحيواني أو النباتي مباشرة أو بالقرب منه ، مما يعكس ضماناً أكيداً للمكافحة لو أحسن اختيار المادة والطريقة والوقت المناسب ، وهذا ما يعرف بالمعاملة المباشرة «Direct treatment» ومن أهم مميزات هذا الأسلوب تقليل التلوث في البيئة المجاورة لحد كبير . والأمثلة نذكر منها على سبيل المثال ، لا المحصر :

### Seed treatment

#### ١ - معاملة البذور

وذلك بهدف حمايتها من مهاجمة الفطريات التي تسكن التربة ، أو النيماتودا ، أو الحشرات ، وغيرها من الآفات ، أو حماية المجموع الخضري والجذري من الآفات ذات أجزاء الفم الثاقب الماص ، مثل التربس ، والمن ، والعنكبوت الأحمر عن طريق استخدام المبيدات التي تسرى في عصارة النباتات « الجهازية Systemic » . ومعاملة البذرة بالمبيدات عملية في غاية الخطورة لا يقوم بها إلا البيولوجيون التطبيقيون ذوي الخبرة الكبيرة في هذا الميدان ، حتى لا تؤدي إلى نتيجة عكسية تتمثل في عدم إنبات البذور المعاملة ، أو تقليل النسبة المئوية للإنبات ، مما يستدعي إجراء عمليات الترقيع وإعادة الزراعة التي قد تتسبب في بعض الحالات ، وقد لا يمكن إجراؤها في حالات أخرى . وعملية معاملة البذور بالمبيدات يجب أن تتم في جميع المحاصيل الحقلية والخضرية ، وتصحب بعمل روتيني ضمن عمليات الزراعة الأساسية بعد أن تفاقمت أضرار الآفات التي تسكن التربة . ومن أسهل طرق معاملة البذور طريقة النقع «Soaking» في المحلول المائي للمبيد . وتتفاوت مدة النقع حسب نوع البذرة ومقدرتها على امتصاص المحلول ، ففي حالة حبوب الفول مع مبيد الشراذان يستمر النقع لمدة ٢٤ ساعة ، وتقل المدة في حالة البذور الصغيرة ، وهنا يجب أن يؤخذ نوع المبيد في

الاعتبار . والفصل في تحديد مدة النقع هو نتيجة الاختبارات الأولية التي تجرى على الإنبات . ولقد لوحظ أنه بعد فترة قصيرة من النقع ( ٤ ساعات ) يتركز المبيد في القشرة ، ويتمكن هذا الوضع بعد ٢٤ ساعة ، حيث تزداد النسبة في الفلقات ، ومنها تنتقل مباشرة إلى الفئات الجديدة . وعندما ثبت أن البذور الصغيرة تمتص كميات قليلة من محلول المبيد ، اتبعت طريقة تغليف البذرة وتغطيتها بالمبيد المحمل على مادة صلبة ، وهو ما يعرف بالـ «Seed Coatings» ، حيث لا فرق بين معاملة البذور الكبيرة أو الصغيرة . وفي أغلب الأحوال تتطلب المعاملة السليمة وجود مادة لاصقة ، مثل : الصمغ العربي ، أو الميثيل سليولوز ، كما يجب أن تتم بأسلوب يضمن تجانس توزيع المبيد على سطح البذرة ، وعدم تركيزه في منطقة الجنين ، حتى لا تتأثر حيويته وتقل نسبة الإنبات . وفي هذا السبيل يجب التخلص من الزغب الموجود على بعض بذور محاصيل الألياف ، مثل القطن في عملية تعرف بالـ «Delinting» تعامل فيها البذور بمحضر الكبريتيك المركز لمدة قصيرة جداً مدروسة ومعدة علمياً ، يليها وضع البذور في تيار ماء جاري ، ثم تترك لتجف وتعامل بالمبيد المناسب ، ولا تزرع إلا بعد التأكد من نسبة الإنبات .

ومن العوامل المحددة لنجاح عملية معاملة البذور : درجة حرارة ، ورطوبة التربة . ولقد وجد أن أنسب الظروف في حالة بذور القطن هي حرارة ٧٥ — ٨٠°ف ، ودرجة رطوبة أعلى عن ٣٠٪ من السعة الحقلية ، حيث تعطى إنباتاً جيداً . ولو أنه وجد في بعض المبيدات عدم تأثير كفاية معاملة البذرة بهذه الظروف ، كما في حالة مبيد الداي سيستون . وتستخدم الطريقة الجافة على نطاق واسع في الهند ، حيث تعامل البذور بالمبيدات الفطرية في أجهزة خاصة لذلك ، منها النوع الدائري «Rotary» ، كما توجد أجهزة خلط البذور بمحينة المبيد بتجانس تام «Slurry treaters» ، وهذه أكثرها من الطريقة الدائرية . ويجب التنويه في هذا المجال إلى المحاولة الناجحة التي قام بها قسم الميكنة الزراعية بكلية الزراعة — جامعة عين شمس ، بالتعاون مع قسم وقاية النبات في تصميم ماكينة صغيرة عملية لزراعة بذور القطن المعاملة بالمبيدات ، والتي ساهمت في تقليل كمية البذور المطلوبة لوحدة المساحة ، وتوفير الوقت والتكاليف .

وفي الولايات المتحدة الأمريكية صمم الباحث Kentack عام ١٩٥٥ نظاماً لمعاملة البذرة ، حيث يضاف المبيد إلى مادة بلاستيكية « بولي إيثيلين جليكول » تلوّب في الماء بنسبة مدروسة وتغطي بها البذور بعد ذلك ، وبعد الزراعة والري تتآكل المادة البلاستيكية تدريجياً ، ويصبح المبيد في صورة حرة قابلة للاستصاص بواسطة البذرة وحمايتها ، ثم ينتقل للنموات الجديدة في حالة المبيدات الجاهزة . وتظهر أفضلية معاملة البذرة عن معاملة التربة في الأسبوع الأول من المعاملة .

وقد يتبادر إلى الذهن سؤال هام عن إمكانية معاملة بذور البقوليات ، خاصة فول الصويا ، بالمبيدات الفطرية ، دون التأثير على البكتيريا المقعدة « الريزوبم » التي تمّد النبات باحتياجاته من النيتروجين من خلال المعيشة التكافلية بينها وبينه . والتوقع لأول وهلة احتمال أن يضر المبيد بهذه

البكتيريا ، مما ينعكس على النمو والإنتاجية ، لذلك تناول الباحثون في العديد من دول العالم هذا الموضوع ، وتوصلوا إلى التوصية بإمكانية معاملة البنور أولاً بالمبيد الفطري ، ثم تعامل بالبكتيريا العقدية ، وتزرع مباشرة . أما إذا تأخرت الزراعة ، فلن تتكون العقد الجذرية على الإطلاق كما حدث مع المبيد الفطري « السريسان » في البسلة .

## Poison baits

## ٢ - الطعوم السامة

التي تستخدم لقتل الآفات الحشرية ، مثل الجراد ، والحفار ، والديدان . القارضة ، وذبابه الفاكهة ، والآفات الحيوانية ، كالقتران . ويطلق على عملية وضع السموم على هذه الصورة في الأماكن المحدودة التي تهاجمها الآفات أو تعيش عليها الاصطلاح «Baiting» . ويتكون الطعم من المادة السامة الفعالة والمادة الحاملة ، وقد تضاف إليهما بعض المواد الجاذبة ، مثل المولاس . وفي أغلب الأحوال تكون المادة الحاملة ، والتي يطلق عليها الأساس ، جاذبة للآفة ، ويتوقف عليها نجاح الطعم . وقبل استعمال هذه الطريقة لابد من دراسة سلوك الآفة المراد مكافحتها بهذا الأسلوب بما يحقق الهدف . وما نشاهده الآن من فشل بعض الطعوم السامة في مكافحة القتران يرجع بالدرجة الأولى لهذا الأسلوب ، وليس لأسباب تتعلق بالمبيدات نفسها . ويمكن تجاوزاً أن يندرج تحت هذا الأسلوب المواد التي تجذب الذباب المنزل ، والتي تخطط بالسموم المناسبة ، والتي توزع خارج المساكن المأهولة بالسكان وفي أماكن تجمع الذباب .

واستخدام هذا الأسلوب يتطلب عملية توعية واسعة للسكان ، لأن السموم التي تدخل في تركيب الطعوم تكون سامة للإنسان والحيوان . ولقد حدثت حالات تسمم خطيرة للحيوانات التي تغلت على الطعوم السامة للقتران .

## ٣ - معاملة أعمدة التليفونات الخشبية وألواح الخشب الخيشي

وغيره ، وبعض الأنسجة الصوفية ، وأساسات المباني الخشبية في المناطق التي تنتشر فيها حشرات الحمل الأبيض ، وكلها معاملات موضعية بهدف تجنب الإصابة على المدى البعيد ، مما يستدعي استخدام مبيدات تمتاز ببنائها الشديد ضد عوامل التحلل والانهار ، مثل تلك التابعة لمجموعة الكلور الخلقية ، أو البيرثرينات المصنعة الحديثة . وتقيد هذه الطريقة كذلك في الوقاية ضد الفطريات . ويجب أن يذكر في جميع الحالات السابقة أن هذه المواد عوملت بالمبيدات السامة ، مما يتطلب احتياطات خاصة لتداولها ، حتى لا تحدث آثار جانبية سلبية على الإنسان والحيوان .

وكلما زادت القيود المفروضة على استخدام المبيدات التي تحددها الحكومات بهدف تجنب أو تقليل الآثار الجانبية السلبية ، زادت أهمية التطبيق والتوزيع للموضعي « Localized » للسموم بعيداً عن تناول الإنسان والحيوان ، وهذا يستدعي معرفة ومهارة خاصة .

## Bark application

## ٤ - معاملة القلف في الأشجار

وتمتاز هذه الطريقة بقلّة احتمالات الضرر على القائمين بالعملية ، علاوة على الفعل المتخصص



العالي ، مما يعوض التكاليف المرتفعة للمعاملة ، وتستخدم في أشجار الفواكه المتساقطة ، والموالح والكاكاو ، ونباتات الزينة . ومن الشائع معاملة القلف ببعض المبيدات الفطرية ، كالكلبريت المخروط بالجير ، أو بعض المبيدات الحشرية الجهازية لمكافحة الحشرات ذات أجزاء الغم الماص ، مثل : البق الدقيقى ، والعنكبوت الأحمر . وهذه الطريقة أكثر فعالية من معاملة التربة . وفى حالة المبيدات التى تمتاز بدرجة عالية من التطاير يفضل تغطيتها . أما غير المتطايرة ، فتعامل بدهان جذوع الأشجار بالفرشاة ، وهذه يمكن تطبيقها فى البساتين المحتوية على عدد قليل من الأشجار . أما فى الأعداد الكبيرة ، فتستخدم طرق آلية للمعاملة .

### Trunk implantation

#### ٥ - عملية الغرس فى الجذع

لتقليل الفقد الذى يحدث عند المعاملة بالطريقة السابقة وفى حالة المبيدات الجهازية الفطرية أو الحشرية تعامل جذوع الأشجار نفسها من الداخل ، حيث يعمل نفق فى القلف ، ويوضع فيه المبيد بتركيز معين ، ويطلق عليها عملية الغرس فى الجذع «trunk implantation» ويتم تحت ظروف أشبه بالنعيم عند إجراء العمليات الجراحية ، حتى لا يحدث تلوث غير مرغوب يضر بالأشجار المعاملة ، حيث يدهن القلف فى البداية وقبل القطع بالمادة المطهرة ، ثم يجرى القطع لمعق ٣,٥ سم بآلة حادة معينة ، وبزواية ٥٤° عن المحور الأساسى للشجرة . وبعد وضع المبيد الجهازى يفلق القطع ويغطى بغطاء خشبى أو معدنى رقيق يثبت بحيط خشن ، يدهن بعد ذلك بطبقة من الشمع النباتى . ولقد ثبت من الدراسات فى هذا الموضوع حدوث بعض الأضرار المؤقتة على الأشجار المعاملة ، ولكن عمر الشجرة لم يتأثر ، كانتت ضرورة عمل ٤-٥ ثقب أو شقوق تعامل بالمبيد فى كل شجرة ، حتى يمكن تحقيق مكافحة فعالة . وقد تأكد حدوث نقص كبير فى تعداد الآفات فى الفروع التى عوملت بالمبيد ، بالمقارنة مع غيرها ، كما ثبت حدوث انتقال المبيد الجهازى فى الاتجاه العلوى من مكان المعاملة ، بينما لم يحدث العكس . وهذه الطريقة تحتاج لعدد كبير من العمال ، مما يحد من التوسع فى تطبيقها . ويستعاض عنها حالياً بطريقة المسامير المعروفة بالاسم « tree nails » ، وهى مسامير طويلة ذات رأس به تجويف مقعر يحتوى على المبيد الجهازى بالجراحة المناسبة فى مادة حاملة جيلاتينية ، وهذه الطريقة مازالت فى مرحلة التجارب لمعرفة إمكانية التوسع فيها فى حماية أشجار الغابات وأشجار الظل .

وفى الوقت الحالى أصبحت النسبة العظمى من المبيدات المنتجة توزع بتجانس كبير أو قليل على مساحات شاسعة من الأسطح المطلوب معاملة ، ومكافحة الحشرات عليها ، أو وقتانها من الإصابة بالآفات . وأصبح الشائع الآن معاملة المحاصيل النامية والمنتجات الزراعية والمبلى بالرش أو التعفير بمستحضرات المبيد المناسب ، مما حتم ضرورة وجود تخصص للمبيدات ، بحيث لا تضر بالعائل ، وهذا يتوقف على الاختلافات الفسيولوجية والبيوكيميائية بين الأنواع بالدرجة الأولى ، وجزئياً على توقيت المعاملة بالمبيد وعلاقته بمحود الإصابة بالآفة ومرحلة النمو .

لذلك لابد من تناول الطرق غير الموضعية فى التطبيق ، ومن أهمها :

وهو الوسيلة الشائعة لتوصيل المبيد بالتركيز المناسب إلى السطح المناسب ، سواء أكان النبات كاملاً أم المجموع الخضري أم على الثمار ، أم السيقان فقط . وفي جميع الحالات تذبذب المادة الفعالة مباشرة في سائل التخفيف ، وهو الماء ، دون الحاجة لأية مواد إضافية ، كما في حالة المحاليل الحقيقية . والمواد الفعالة في هذه الحالة ذات قطبية عالية ، مثل المبيد الفوسفوري «الدبتركس» ، وبعض المبيدات الجهازية ، وسلفات التيكوتين ، والتوفاكرون ، وأملاح الصوديوم لمبيد الحشائش الهرمونى ٤،٢ - د . وإذا كانت هذه المستحضرات لا تنسب أية أضرار على النباتات ، إلا أن احتمالات إزالتها إلى البيئة الرطبة أو الممطرة حالت دون التوسع فيها . وعندما يرد ذكر الرش يفهم منه أن المبيد المجهز الذى سيخفف بالماء عند التطبيق قد يكون على صورة مسحوق قابل للبلل يعطى معلقاً عند التطبيق ، أو قد يكون على صورة مركز قابل للاستحلاب يعطى مستحلبات مع الماء ، أو مركز زيتى ، أو مركز مائى ، أو محلول زيتى ، ولكل مجال استخدام معين لمكافحة الآفات الزراعية ، أو تلك التى لها علاقة بالصحة العامة .

ومن الثابت علمياً أن حجم القطرات يلعب دوراً رئيسياً ومهماً في تحديد كفاءة وفعالية المبيد في حالة الرش ، بالإضافة إلى تجانس التوزيع وكذلك عدد الجزيئات في وحدة المساحة . وتتراوح حجم قطرات للرش بين ٣٠ - ١٥٠ ميكرون . ويجب أن نفرق بين نوعين من الرش على أساس حجم المحلول المستخدم لتغطية مساحة أو سطح معين ، فالنوع الأول يعرف بالرش الكامل «Completen» أو ذى الحجم الكبير High volume حيث يتطلب تغطية جميع أجزاء النبات أو الشجرة ، مما يستدعى استخدام آلة رش قوية تعطى ضغطاً عالياً جداً تكفى لدفع المحلول في جميع الاتجاهات . ويفيد هذا النوع في مكافحة الآفات التى تقضى معظم حياتها على العائل ، أو تكون عممية بطبقة من الشمع ، مثل الحشرات القشرية ، ويفيد في مكافحة الأمراض النباتية . ويحتاج القندان من ٤٠٠ - ٦٠٠ لتر من محلول الرش تستخدم بواسطة موتورات الرش الأرضية ، والنوع الثانى يعرف بالرش ذى الحجم القليل أو غير الكامل «Low volume» ، ويستخدم في مكافحة الحشرات المتحركة ، حيث تكون هناك احتمالات كبيرة للملاصق للمبيد ، وهذا لا يستدعى التغطية الكاملة للسطوح المعاملة ، ولكن من الضروري أن يكون المبيد على درجة عالية من الثبات النسبى ، حتى يحقق المكافحة الناجحة ، كما في حالة السموم المعدية أو الملامسة . وتستخدم في هذه الطريقة حجوم قليلة من محاليل الرش ، ولكن لا يوجد فرق بين كمية المبيد ، سواء استخدام بالحجم القليل أم الكبير ، وإنما الفرق ينحصر في حجم محلول الرش ، ونوع الآلة المستخدمة في التوزيع .. يستخدم الرش بالحجم القليل (١-٧) في تغطية المحاصيل الحقلية والخضروات ، وفي معاملة التربة ، ودهان الحوايط داخل المباني... وتتراوح حجم القطرات من ٣٠ - ٨٠ ميكرون ، ويتحقق ذلك بواسطة أجهزة التفتيت والتوزيع في الرشاشات الظهرية اليدوية أو الآلية ، والتى تغطى القندان بمحلول يتراوح حجمه من ١٠٠ إلى ٢٠٠ لتر . ولأهمية الرش الجوى .. سوف نقرده له فصلاً مستقلاً .

## ٧ - طريقة التعفير

### Dusting

وهي تعنى معاملة الأسطح بالمبيدات المجهزة على الصورة الصلبة ، وتجري في حالة تعذر أو صعوبة الحصول على الماء . وجزيئات مسحوق التعفير أخشن قليلاً من تلك الموجودة على المساحيق القابلة للبلل «W.P.» كما أنها أكثر تجانساً في الحجم ، وإلا حدثت مشاكل نتيجة لاختلاف معدل انسياب المسحوق من ماكينة التعفير « العفارة » . وتمتاز هذه الطريقة بإمكانية تحقيق تغطية شاملة لجميع مستويات النبات ، خاصة القرية من سطح الأرض ، والتي لا يمكن تغطيتها عن طريق الرش الأرضي أو الجوي . ويفيد التعفير كذلك في مكافحة الآفات على النباتات ذات النمو الكثيف ، مثل : فول الصويا ، والخضروات ، والبسبم وغيرها من النباتات القصيرة . ومن مميزات طريقة التعفير يمكن سرد النقاط التالية :

(أ) تستغرق وقتاً قليلاً ، بالمقارنة مع الرش . ففي اليوم الواحد يمكن معالجة من ٨ — ١٠ أفدنة بالرش بالموتورات ذات الضغط العالي ، بينما تغطي من ٢٠ — ٣٠ فدان بطريقة التعفير العادي . وقد أمكن تغطية الفدان الواحد في خلال ١٠ دقائق بطريقة استخدام المساحيق غير القابلة للانتثار مع العفارة الآلية ذات المحرطوم المعروفة باسم « Pipe duster » في حقول فول الصويا .

(ب) تحتاج عملية مكافحة التعفير لعدد أقل من العمال في حالة الرش ، وهذا يعتبر من العوامل المحددة لاقتصاديات ونجاح المكافحة ، خاصة في المناطق الزراعية المجاورة للمناطق السكنية .

(ج) لا تحتاج إلى الماء وصعوبات توفيره وضخه ، وهذا يفيد في المناطق الموزولة ، أو التي يصعب توفير المياه فيها . ويمكن الاحتفاظ بالمسحوق داخل الماكينة ، وهذا لا يحدث في حالة محاليل الرش .

(د) تحتاج إلى قوة محركة أقل منه في حالة ماكينة الرش .

(هـ) إذا قورنت تكلفة الفدان بطريقة التعفير مع نظيرتها بالرش ، لوجدنا النسبة ١ : ٣ ( تعفير/رش ) .

(و) التعفير أقل ضرراً على النباتات المعاملة من الرش ، حتى إذا استعمل نفس المبيد بصورتيه المختلفتين المسحوق والسائل كما حدث مع مستحضرات الكبريت والمركبات الزرنيخية .

(ز) مساحيق التعفير والنفارات أخف في الوزن من سوائل ومكينات الرش .

(ح) يمكن إجراء عملية التعفير والأشجار أو النباتات مغطاة بقطرات الندى ، أو بعد سقوط المطر بقليل ، بينما تتطلب عملية المعاملة بالرش الانتظار حتى جفاف السطوح المراد معاملة .

(ط) الغفارة اليدوية أسهل في الاستخدام المحدود ، عنه في حالة الرشاشة اليدوية .

وهناك العديد من العيوب في طريقة التعفير ، مما يحول دون الانتشار الواسع ، نذكر منها :

(أ) مواد التعفير أكثر تكلفة من مواد الرش ، والفرق لا يمكن تغطيته من تكلفة العمالة .

(ب) لا يمكن مكافحة المن على أشجار الفاكهة عن طريق التعفير بمركبات النيكوتين ، بينما يفيد التعفير في مكافحة الآفات على الخضروات .

(ج) التعفير في حالة الأشجار الساكنة أقل كفاءة من الرش .

(د) تستعمل الرشاشات في معاملة الأشجار الساكنة ، وفي موسم النشاط ، وعلى جميع المحاصيل والخضروات ، بينما لا يمكن تعميم استخدام الغفارات .

(هـ) في العديد من الحالات ثبتت شدة فعالية الرش في مكافحة الحشرات والأمراض النباتية بدرجة أكبر منها في حالة التعفير .

والآن ، وبعد التقدم الهائل في وسائل مكافحة الآفات مازال الجدل قائماً بين المزارعين والباحثين حول أفضلية الرش عن التعفير أو العكس في مكافحة الآفات التي تصيب أشجار الحلويات والخضروات . ويرى المؤلفون إمكانية استخدام التعفير في حالة النباتات الكثيفة ، والتي تصعب تغطيتها بوسائل الرش ، خاصة بعد ما تم تطوير تجهيز مستحضرات التعفير القليلة الانتشار والغفارات الآلية السريعة ، مع ضرورة التأكد من حدود السمية الحادة والمزمنة للمبيد المستخدم في التعفير ، واتخاذ الاحتياطات الضرورية لتفادي حدوث أية حالات تسمم أثناء التعفير . ولقد سجل أخيراً في الولايات المتحدة الأمريكية حدوث حالات إجهاض للحوامل ، وأضرار شديدة عندما استخدم المبيد الفوسفوري الجهازى « الدايثيوت » بطريقة التعفير ، بينما لم تحدث أضرار خطيرة عندما استخدم بطريقة الرش .

ويجب التنويه في هذا المقام إلى أن وزارة الصحة المصرية تستخدم — حتى الآن — طريقة التعفير بمبيد « الملاثيون » على صورة مسحوق التعفير تركيزه ١٪ لمكافحة حشرات القمل التي تصيب أطفال المدارس ، خاصة في المناطق الريفية والقرى . وتستخدم مساحيق التعفير المركزة لمعاملة الجحور التي تعيش فيها الفئران للقضاء على البراغيث الموجودة على أجسامها ، والناقلة لمسببات الطاعون . وتستخدم وزارة الزراعة مساحيق التعفير في وقاية البطاطس المعدة كبقاوى في النواتل من الإصابة بمرض ذرناط البطاطس . ومن حسن الحظ أن هذه الطريقة غير شائعة في معاملة الحبوب أثناء التخزين ، خاصة في مصانع تطليب الخضروات والفواكه .

\*\*\* وفي بعض الحالات تستخدم المبيدات في صورة جافة ، ولكن حبيبات أكبر حجماً منه في حالة مساحيق التعفير ، وذلك بهدف تقليل مشاكل التلوث البيئي ، خاصة الهواء ، حيث لا تبقى

الحبيبات عالقة في الهواء ، ولكنها تسقط على السطوح المعاملة لتقل وزنها .

#### ٨ - المعاملة بالحبيبات

#### Granule application

تفيد في مكافحة بعض الآفات التي تصيب النباتات كثاقبات الذرة ، وتلك التي تصيب الأشجار ، أو التي تسكن التربة أو الحشرات المائية ، كالبعوض . والحبيبات الشائعة في الوقت الحالي تحتوي على مبيدات جهازية في أغلب الأحوال لمكافحة النيماتودا التي تسكن التربة . أو لوقاية المجموع الخضري من مهاجمة الآفات ذات أجزاء الفم الثاقب الماص ، وتستعمل تكييفاً بجوار النباتات القائمة أو الأشجار ، وتسمى المعاملة الجانبية « Side treatment » ، أو توضع عند الزراعة في نفس الجورة مع البذرة ، وتسمى معاملة الزراعة « At planting time » ، أو تنثر على سطح التربة يدوياً أو ميكانيكياً « Broad casting » ، أو توضع في الجانب المزروع من الخندق وتسمى « Furrow treatment » . ولكفاحة الخلل الأبيض تعامل الخنادق « soil trench treatment » وتوضع الحبيبات في المياه الراكدة ، حيث أماكن توالد البعوض . ولقد ساعدت طبيعة نمو وتركيب نبات الذرة في نجاح مكافحة الثاقبات باستخدام المبيدات على صورة الحبيبات ، حيث تمهط الأوراق بالساق مكونة قمعا يمكن تكييف المبيد داخله ، لأنه يمثل مكان دخول الثاقبات داخل عود الذرة ، ومن ثم تتعرض للمبيد .

والحبيبات تستخدم مباشرة دون تخفيف بخلاف مساحيق التعفير ، لذلك كان من أهم العوامل المحددة لنجاح استخدامها مدى التجانس في توزيع المبيد الفعال على سطح الحبيبة من جهة ، وعلى الحبيبات وبعضها من جهة أخرى ، لذلك فإن تحضير مستحضرات المبيدات الحبيبة يتطلب خبرة خاصة ، ومعرفة تكنولوجية متقدمة . ومن أهم الطرق تغليف المواد الحبيبة الحاملة في محلول المبيد ، ويطلق عليها « Impregnation » . وقد يلصق مسحوق المبيد على السطح الخارجي للمادة الحاملة الحبيبة ، والتي لا تكون بالضرورة مسامية ، ويطلق عليها « Sticking » . وهذه هي أكثر الطرق شيوعاً ، ولا تتطلب مجهوداً كبيراً حتى تدخل في حيز التطبيق العملي . ومن المواد الحاملة المستخدمة على نطاق واسع : الحجر الجيري المطحون ، أو مخلفات صناعة الطوب بعد النخل وتجهيز حجور معينة مناسبة ، كما تستخدم كذلك قشور الفول السوداني ، أو قواقع الذرة أو قشور الجوز . وفي حالة التغطية « Coating » يوضع الأساس في قلاب مع المبيد على صورة مسحوق ، تضاف مادة لاصقة ، مثل : محلول الصمغ ، أو أحد مشتقات السليلوز الذائبة ، أو أكاسيد البولي إيثيلين العالية الوزن الجزيئي .

وحديثاً أمكن تجهيز حبيبات دقيقة « Micro granules » ذات حجور تتراوح من ١٠٠ - ٣٠٠ ميكرومتر . وتعتبر هذه مساحيق تعفير خشنة « Coarse dust » ، وتمتاز بالانسياب التجانس من فتحة آلة التعفير الخاصة . وغياب الحبيبات المتناهية الدقة في هذه المستحضرات قلل لحد كبير جداً من مشكلة الانتشار بالرياح ، وتلوث المناطق المجاورة والبعيدة عن مكان المعاملة . ومن أهم

العوامل المحددة لكفاءة هذه الحبيبات : الاختلاف في معدل انفردا المييد من على سطح الحبيبة الحاملة ، فلو كان المركب قليل اللزوبان في الماء عملاً على حبيبات ذات قوة التصاق كبيرة ، فإن المييد يأخذ وقتاً طويلاً حتى ينفرد ، ويصبح في صورة حرة ، حتى لو وضع المييد في الماء مباشرة . ونفس القدر إذا كان المييد شديد اللزوبان في الماء ، ويوجد على صورة فيلم رقيق حول الحبيبة ، فإنه ينفرد في الحال . وفي الأرض الرطبة حيث تستخدم معظم الحبيبات يكون الفرق بين تأثيراتها قليلاً جداً ، حيث يكون المييد في متناول أى كائن حتى بعد المعاملة إذا لامس الحبيبة الحاملة له بعكس الحبيبات العادية ، وفيها يتحرك المييد بعيداً عن مكان المعاملة . ومهما كانت براعة القائم بتجهيز الحبيبات ، فلا بد أن يسترشد برأى وخبرة البيولوجيين ليحدد أين وكيف يوزع المييد .

ومن أبرز صور النجاح في هذا الخصوص ما أمكن تحقيقه في مجال تقليل انفردا المييد ، أو تأخير ، أو تدرج حدوثه عند ملامسة الحبيبات الحاملة للمييد للماء المناسب ، حيث أمكن تجهيز حبيبات كبيرة الحجم جداً ، مما قلل من مشاكل التطبيق . وأحسن مثال على ذلك شرائط البلاستيك السميك التي تسمح بالانفرد البطيء والليل للمييد الشديد التطاير المعروف « بالدايكلوروفوس » . وبوجه عام .. فإن معدل الانفرد يقل بمرور الوقت إذا كان المييد محملاً على مادة حاملة عادية أو بلاستيك . وتبذل الجهود الآن لتحقيق معدل انفردا متجانس عن طريق الروابط الكيميائية بين المييد وبعض المجموع الفعالة في سلاسل المادة الحاملة . والانفرد هنا يتوقف على تكسير هذه الروابط عن طريق التحلل المائي ، ولكن هذه الطريقة لا تنجح مع جميع المييدات . وقد نجح الانفرد المحسوب بدرجة كبيرة في مجالي الصيدلانيات ، عنه في مجال الزراعة ، وسبب ذلك أن التكلفة لا تمثل مشكلة في صناعة الدواء ، كما أن المنتج المحتوي على المييد يعمل في وسط مائي درجة حرارته وموضته ثابتة .

ومحببات المييدات الحشرية ومييدات الحشائش تجهز بحيث يكون حجم الحبيبات أصغر بكثير منه في حالة الأسمدة الحبيبة ، فالأخيرة يكون قطرها من ١ — ٢ ملليمتر ، بينما المييدات يتراوح قطر الحبيبات من ٠,٤ — ٠,٧ ملليمتر ، وسبب ذلك أن المييدات تستخدم بمعدلات قليلة لوحدة المساحة عن الأسمدة .. ومعظم وزن محببات المييدات يتمثل في أساس الحبيبة « base » ، بينما في الأسمدة يستفاد من وزن الحبيبات الكلي بقدر الإمكان ، لذلك تجهز من الأملاح القابلة للزوبان ، ولكن بتجهيز خاص لتفادي التمعج ، ولكنه يسمح بانفردا المادة الفعالة في الأرض الرطبة بسهولة . ويمكن القول إن التوزيع المتجانس مطلوب في حالة مييدات الحشائش بدرجة كبيرة ، عنه في حالة الأسمدة ، فمتوسط عدد حبيبات مييد الحشائش حوالي ٥ مليون/ كيلو جرام ، فلو وزعت كمية ٢٠ كيلو جرام في هكتار من الأرض ويتجانس ، لو قعت حبيبة واحدة على كل ١ سم ، ولو وزعت نفس نفس الكمية لسماذ محب ، لو قعت حبيبة واحدة على كل ٥ سم من التربة .

#### ٩ - المساحيق القليلة الانتشار

##### Driftless dusts

حديثاً تم تجهيز صورة جافة للمييدات تقع بين مسحوق التعفير وبين الحبيبات الدقيقة ، بهدف الحفاظ على جميع مزايا الصورتين ، بالإضافة إلى تقليل الانتشار بالرياح لأعلى قدر ممكن فيما يعرف

بالمساحيق غير القابلة للانتثار «Driftless dust» ، أو القليلة الانتثار ، وتمتاز بسهولة سقوطها على السطوح المستهدف معاملة والوصول إلى جميع مستويات النباتات التي لا يمكن تغطيتها بطرق الرش التقليدية ، علاوة على أمان استخدامها . وتتراوح أقطار الحبيبات من ٢٠ - ٣٠ ميكرون ، حيث تستبعد الحبيبات ذات القطر ١٠ ميكرون ، وهي المسؤولة عن مشكلة الانتثار ، خاصة في المعاملة الجوية بالقرب من المناطق المأهولة بالسكان ، علاوة على الاحتمالات المؤكدة لتلوث البيئة . والمسحوق القليل الانتثار يتميز بما يلي :

— اختبار القريلة : تمر من منخل ٣٠٠ مش ( الحبيبات أقل من ٤٤ ميكرون تمثل أكثر من ٩٥٪ )

— حجم الحبيبات : أكبر من ٢٠ ميكرون ( المسحوق العادي حوالي ١٠ ميكرون )

— الحبيبات أقل من ١٠ ميكرون : أقل من ٢٠٪ ( المسحوق العادي حوالي ٥٠٪ ) .

— الكثافة الظاهرية : من ٠,٧ - ١,٠ ( المسحوق العادي من ٠,٤ - ٠,٦ )

— معامل الانتثار : أقل من ٢٠ ( المسحوق العادي من ٥٠ - ٧٠ )

— معدل الانسحاب : أكبر من ٣٠ ثانية .

— معدل الانتثار : ٢٠

— معدل التعفير : أكثر من ٧٠٠ ملليمتر/ دقيقة .

من هذا يتضح أن الحجم الذي يشغله المسحوق القليل الانتثار أقل منه في حالة المسحوق العادي إذا تساوى وزن كل منهما ، لأن الكثافة الظاهرية تزيد عند إضافة المواد المحسنة ، والتي تجمع للحبيبات الصغيرة ، وبطبيعة الحال يقل الانتثار عن المسحوق العادي .

ويوضح شكل ( ٥ - ١ ) العلاقة بين حجم الحبيبات والمستحضرات الجافة .

ولقد ثبت من التجارب التي أجريت بمحطة البحوث الزراعية بمنطقة فوكوكا باليابان عام ١٩٧٦ أن كمية مييد الملائيون التي غطت وحدة الوزن ( واحد كيلو جرام ) من نباتات الأرز بلغت ٥,٠٧٦ ملليجرام في حالة مسحوق التعفير العادي ، بينما كانت ٨,٩٦٩ ملليجرام في حالة المسحوق قليل الانتثار ، وكانت درجة الحرارة وقت المعاملة ٣٢°م ، والرطوبة النسبية ٧٣٪ ، وسرعة الرياح ١,٥ ملليمتر/ ثانية ، وأجريت التعفير بالعمارة الآلية ، مركب بها خرطوم بلاستيك لتوزيع الحبيبات بطول ٢٠ متراً .

وفي نفس العام أجريت تجربة في محطة البحوث بمنطقة ساجا لتقدير الانتثار لمييد الملائيون في حقول الأرز على مسافات مختلفة من مكان المعاملة . ولقد ثبتت أفضلية المسحوق القليل الانتثار عن المسحوق العادي في هذا الخصوص كما يتضح من جدول ( ٥ - ١ ) .



شكل ( ١ - ٥ ) : العلاقة بين حجم الميئات والمستعمرات الجملة .  
 جدول ( ١ - ٥ ) : معدل الانتشار الأدنى لساحق الملايون في حقول الأرز .

كمية المييد بالميكروجرام التي وجدت هل نسج القماش

المسافة	المسحوق قليل الانتشار	مسحوق الصفيح العادي
في مكان المعاملة	١٦٤,٠	٢٦٧٢,٠
١٠ متر من مكان المعاملة	٨٦,٣	٥٣٣,٠
٢٥ متر من مكان المعاملة	١١٥,٠	٤٠٠,٠
٥٠ متر من مكان المعاملة	٧٦,٠	١٨٢,٠
١٠٠ متر من مكان المعاملة	٢١,٣	٨٠,٠
١٥٠ متر من مكان المعاملة	٨,٢	٣٣,١

واتضح من دراسة أخرى بنفس المخططة مدى الفرق الكبير في الانتشار الرأسى بين نوعي المساحيق لمييد الملايون ، حيث تفقد كميات كبيرة من المسحوق العادي ، بالمقارنة بالتحضير القليل الانتشار في الارتفاعات فوق النباتات ، ومن ثم تعمل بالرياح وتلوث أماكن أخرى كما في جدول (٥-٢) .



جدول ( ٥ - ٢ ) : معدل الانتشار الرئيسى لمساحيق اللاتيون فى حقول الأرز .

كمية المبيد بالميكروجرام التى وجدت على نسج القماش الثبت على المسافات التالية من مكان المعاملة				
الارتفاع بالمتر				
١٩ متر		٤٥ متر		
المسحوق القليل		المسحوق القليل		
الانتشار		الانتشار		
٨	٠,٣	٢,٢	٠,١	١٣,٠
٦	١,٢	١٥,٠	١,٨	٥٤,٠
٤	٣,٥	٤٠,٠	٥,٥	٢٠٥,٠
٢	٢٠,٠	١٧٥,٠	١٣,٠	٤٠٣,٠
١	١١,٠	٢٥٨,٠	١٢,٠	٢٩٣,٠

و فى عام ١٩٧٦ تم تقييم كفاءة المستحضرات الجافة القليلة الانتشار على نطاط الأوراق البنى Nitaparvata Lugens الذى يصيب نباتات الأرز بمحطة البحوث الزراعية بمنطقة فوكوكا باستخدام مبيد اللاتيون DL بتركيزات مختلفة ، بالمقارنة بمسحوق التعفير القياسى . ولقد تقاربت النسبة المئوية للموت ، حيث تراوحت من ٩٨,٤ إلى ٩٥,٧ ٪ على التوالى . وفى عام ١٩٧٩ أجريت دراسة مقارنة عن ساعات التشغيل المطلوبة لتغطية وحدة المساحة فى محصول فول الصويا بآلة التعفير ذات الأنبوب الواحد التى تغطى ٥ أمتار ، وكذلك الرشاشة الآلية . ولقد ثبت الفرق الشاسع فى الوقت اللازم لتغطية مساحة معينة بين طريقة الرش وطرق التعفير كما يتضح من جدول (٥-٣) .

وفى حالة استخدام محاليل الرش أو مساحيق التعفير يجب التنويه إلى أهمية استعمال التركيز المناسب ، وتحقيق التغطية المتجانسة اللامعة ، حتى نحصل على أقصى كفاءة من المبيد . ومن المعروف أن معظم مبيدات الآفات الحديثة التى تستخدم فى مكافحة الآفات الزراعية تستعمل بتركيز كيلوجرام واحد أو أقل للهكتار . ويحتوى الكيلو جرام على ٩١٠ ميكروجرام ، ويحتوى الهكتار المسطح على ٨٠ سنتيمتراً مربعاً ، فلو تم توزيع الكيلوجرام بتجانس على الهكتار ، فإن كل ١ سم<sup>٢</sup> يغطى بـ ١٠ ميكروجرام مبيد ، ولو كانت طبقة المبيد متجانسة ، وكثافة المبيد تساوى (١) ، فإن سمك طبقة المبيد يساوى ٠,١ ميكروجرام ، والتى تساوى سمك خيط العنكبوت . ومن المعلوم أن النبات الجيد النمو يحمل أوراقاً مساحتها تعادل ٢٠ — ٣٠ مرة مثل مساحة الأرض الواقف عليها

جدول ( ٥ - ٣ ) : ساعات التشغيل التي سجلت مع طرق المعاملة المختلفة .

آلة المعاملة	وقت التشغيل ( دقيقة )			عدد العمال	التوقيت الكلي
	التطبيق	التجهيز	الحركة المجموع		
العفارة الآلية ذات الأنبوب الواحد	٢٤	٣,٥	٢,٥	١	٢٩,٥
العفارة الآلية ذات الأنبوب ٣٠ مشراً	٥,٤	٥,٣	٥,٧	٢	٣٢,٨
الرشاشة الآلية ذات الحجم الكبير	١٥١,٢	٣١,٢	١٦,٥	٤	١٩٨,٩
					٧٩٥,٦

النبات . و سطح الورقة ليس مستوياً تماماً ، ولكن به ارتفاعات وانخفاضات ، كما أن بعضها يحمل شعيرات تصل لعدة ميكرونات في السمك ، وهنا تبدو ضرورة استخدام تركيزات عالية حتى نحقق تغطية كاملة ومتجانسة .

ولقد ثبت من الدراسات في هذا المجال أن القطرة الكروية ذات القطر ١٠٠ ميكرون لها حجم حوالى  $10 \times 7,5 \times 3$  سم<sup>٣</sup> ، فلو كانت كثافة هذه القطرة تساوى ( ١ ) ، لوقعت ١٦ قطرة على كل ١ سم<sup>٢</sup> إذا استخدم ١ كجم/هكتار ، وكان التوزيع متجانساً على سطح الأوراق ، أى تقع قطرة واحدة على السم<sup>٢</sup> من الأرض الموجود عليها نباتات كاملة النمو أو قطرة لكل ١٠ سم<sup>٢</sup> لو كانت الجرعة قليلة ( ١,٠ كجم/هكتار ) . من هذا يتضح أنه لتحقيق ملائمة كاملة للحشرات الطائرة أو الزاحفة مع المبيد يجب أن يوجد عدد كبير من القطرات ، وهذا لا يتأتى إلا إذا كان الحجم أقل من ١٠٠ ميكرون في القطر . والقطرات بقطر ١٠٠ ميكرون تسقط بمعدل سرعة تدريجي يصل إلى ٣٠ سم/ثانية ، وتأخذ  $\frac{1}{10}$  ثانية تسقط خلال ٣,٥ سم ، حتى تصل لهذه السرعة . وإذا كانت القطرات بقطر ٥٠ ميكرون ، فإنها تسقط بسرعة تعادل  $\frac{1}{4}$  السرعة في حالة ١٠٠ ميكرون .

وفي هذا المقام لا يمكن إغفال الدور الذى تلعبه المادة الحاملة للمبيد Carrier ، ففي حالة المبيدات الجهازية يجب أن يتم توزيع المبيد بتجانس تام على سطح الأوراق . ويكفى هنا بوجود عدد قليل من القطرات على الأوراق ، بينما المبيدات الأخرى تتطلب تغطية كاملة بعدد كبير من القطرات على سطح الورقة حتى يحقق المبيد فعاليته ، وهذا لا يتم إلا في حالة استخدام المبيدات غير المخففة ، مع التطبيق بآلات الحجم المتناهي في الدقة «ULV» . ومن المنطق عليه أن وظيفة سائل التخفيف الأعظم ( الماء ) في مكافحة الآفات الزراعية هي تحقيق كتلة وعزم يمكن سائل الرش من التوجه والسقوط

على السطح المراد معاملته ، ولو أن العزم المطلوب في حالة الرش يمكن الحصول عليه بواسطة الهواء وليس الماء ، وهذا يتحقق باستخدام المرواح ذات القوة العالية التي تدفع الهواء في اتجاه الهدف ، وهي تقيّد في تغطية الأشجار في حالة الرش الأرضي .

وفي عام ١٩٧٧ وخلال الندوة العلمية عن تنظيم وتنسيق استخدام مبيدات الآفات التي عقدت بجامعة الإسكندرية بجمهورية مصر العربية بالتعاون بين الجامعة ، ووزارة الزراعة ، وجامعة كاليفورنيا ، ومنظمة الصحة العالمية «W.H.O» ومنظمة الزراعة والأغذية «F.A.O» ألقى الأستاذ الدكتور ويسلي باتس «Wesley E. Yates» محاضرة عن «إمكانية تقليل الضرر الناجم عن المبيدات عن طريق تحسين طرق استخدام المبيدات» ، وتناول فيها أهم العوامل التي تؤثر على كفاءة التطبيق ، وهي معدل الاستخدام ، ونظام توزيع سائل الرش ، وتوزيع حجم القطرات ، وكذلك تناول الأخطار التي تسببها المبيدات لصحة المشتغلين بمكافحة الآفات أثناء تخزين المبيدات ، وأثناء النقل والتعبئة والخلط وتخفيف المركبات ، واستطرد في سرد الاحتياطات الكفيلة بتقليل الضرر ، خاصة مع المبيدات الشديدة السمية ، وأشار إلى ما تم تطويره في الولايات المتحدة من تعبئة المبيدات في عبوات خاصة وبطريقة خاصة تحول دون تعرض المشتغلين بالمكافحة لأية أخطار . وعند القياس والتخفيف والخلط تعرض لما يعرف بالنظام المغفول «Closed system» ، وأشار إلى إمكانية استخدام تجهيزات خاصة من المبيدات ، بما يقلل من الضرر ، مثل المبيدات المجهزة على صورة كبسولات دقيقة «Micro encapsulated» . وتناول الباحث كذلك خطورة انتقال المبيد من مكان المعاملة إلى النباتات المحيطة نتيجة للانتثار بالرياح «Drift» ، وأشار إلى إمكانية تقليل ذلك بتطوير أجهزة التوزيع والتجزئة في ماكينات الرش الأرضي أو الجوي وإضافة المواد التي تقلل الانتثار ، والتي تزيد من حجم الجزيئات ، ويطلق عليها «Thickening agents» ، أو المواد المقللة أو المانعة للانتثار «Antidrift agents» ، مع ضرورة حساب أثر الظروف الجوية السائدة وقت المعاملة ، خاصة الرياح والحرارة ، وحساب ما يعرف بنسبة الثبات «Stability ratio» ، وهي علاقة بين الحرارة والرياح وأثرها على الثبات أو الانتثار .

نسبة الثبات =  $\frac{\text{درجة الحرارة في عل ارتفاع ٣٢ قدماً} - \text{درجة الحرارة في عل ارتفاع ٨ أقدام}}{\text{متوسط سرعة الرياح بالميل / ساعة على ارتفاع ١٦ قدماً}}$

ولقد دونت النتائج التي تحصل عليها الباحث تحت الظروف الجوية المختلفة جدول (٥ - ٤) ولقد حلر الباحث من استخدام المبيدات تحت ظروف جوية شديدة الثبات ، والتي ترتبط بدوامات حرارية من أسفل لأعلى .

وتجدر الإشارة إلى استخدام الأيروسولات ، نظراً لتعاظم استخدامها في مكافحة الآفات المنزلية في المنازل والمطاعم والمطارات وغيرها من الأماكن المأهولة بالسكان ، وهذا يستدعي أن تحتوي على مبيدات شديدة الأمان النسبي ، ومواد حاملة غازية أو إضافية قليلة التأثير الضار على الإنسان

الظروف الجوية	نسبة الثبات
غير ثابتة	١,٧ إلى ٠,١
متعادلة	٠,١ إلى ٠,١
ثابتة	١,٧ إلى ٠,١
شديدة الثبات	١,٧ إلى ٧,٠

والحيوان . ومن أهم خصائص الأيروسولات الصغر المتناهي في حجم الحبيبات إذا قورنت بالرش العادي ، وهنا يتأثر بثلاثة عوامل : الأول اندفاع المبيد على صورة تيار دقيق جدًا من خلال فتحة دقيقة جدًا ، والثاني وجود سائل قليل اللزوجة جدًا ، والثالث وصول السائل لدرجة الغليان بمجرد تعرضه للهواء . والمبيد قد يكون على حالة صلبة أو سائلة موجود في مذيب عضوي مناسب داخل عبوات محكمة بمواصفات معينة بها غاز مضغوط تسمى « Propellants » وهي شديدة السمية جدًا ، وتركيبها أيدروكربونات فلوروكلورونية ، مثل غاز الداي فلوروداي كلوروميثان والغاز ١,١ ، ٢,١ داي كلوروترافلورويثان وهي تمتاز بقلّة الرائحة ، وقلّة السمية ، وعدم الاشتعال ، كما أنها مذيبات تفوق البيوتان القابل للاشتعال ، والذي يستخدم في مستحضرات الرغويات . ومن أهم فلسفة استخدام الأيروسولات أن تظلّ جزئيات المبيد معلقة في الحيز الذي أطلقت فيه وتسبب قتل الحشرات التي تمر خلالها ، وهذا يميزها عن المدخنات « Fumigants » ، والتي تنتشر بنجاح في الحيز المغلق ، وتصل للحشرات الموجودة فيه حيثما كانت ، لذلك تستخدم الأيروسولات أو المدخنات « Smokes » في الأماكن المفتوحة نسبيًا ، بعكس المدخنات ، وهي غازات حقيقية لا بد من استخدامها في الأماكن المحكمة المغلق والأيروسولات تنتج قطرات ذات أقطار تتراوح من ١٠ إلى ٥٠ ميكرونًا ، وهذه لا يمكن تحقيقها إلا من خلال ماكينة بها جهاز توزيع دائري ذو سرعات عالية جدًا تحدث تياراً هوائياً شديداً يعمل على تكسير الجزيئات لدرجة كبيرة . وهذا المدى من القطرات شديد الفعالية ضد الحشرات الطائرة . ولقد أجريت محاولات بإحدى كليات الزراعة في جمهورية مصر العربية لاستخدام مولدات الدخان أو الأيروسولات الأرضية في مكافحة بعض الآفات التي تصيب القطن ، وللأسف الشديد فشلت المحاولة لحدوث انتشار شديد - ولمسافة للأيروسول أو الدخان عن مكان المعاملة ، تسبب في حالات تسمم خطيرة للإنسان والحيوان .

## Soil fumigation

### ١٠ - أساسيات تدخين التربة

#### (أ) مقدمة

من أهم الأسباب العديدة التي دعت المؤلفان لتناول هذا الموضوع هو التوسع الشديد في اتجاه

معاملة التربة بالمدخنات ، خاصة غاز برومور الميثائل في الصوبات والحميات البلاستيكية التي توسع انتشارها بصورة كبيرة في السنوات الأخيرة في مصر . ولقد لوحظ أن القائمين على عملية تدخين التربة يقومون بهذا العمل من منطلق فلسفة مكافحة الآفة ، دون النظر لأية اعتبارات أخرى ، خاصة التأثيرات الجانبية الضارة على التربة نفسها طبيعياً وكيميائياً وبيولوجياً . وقد يمتد هذا الضرر لسنوات عديدة من جراء الخطأ في التطبيق . وتثير الملاحظات الحقلية عدم أخذ القائمين بهذا العمل لاعتبارات عديدة أثبتت الدراسات السابقة دورها الكبير في تحديد كفاءة وسلوك المدخنات في التربة الزراعية . ومن المؤكد كذلك أن نجاح مكافحة آفات التربة بهذه الطريقة يعتمد على العديد من الأساسيات مثل السمية الفعلية ضد الآفة المستهدفة ، وطريقة التطبيق والظروف المحيطة بمكان المعاملة ، وكذلك معدلات الانتشار والتدهور . ويمكن — وبسهولة — التنبؤ بما سوف يحدث للمدخن في التربة عن طريق العديد من المعادلات الرياضية إذا توفرت معلومات كافية عن النشاط الحيوى والكيميائى للتربة محل الدراسة .

ومن المركبات التي استخدمت : ثاني كبريتوز الكريون ، والكلوروبركين ، وبرومور الميثائل ، والإيثيلين ثائي البروميد ، ومركب ٢،١ داي برومو — ٣ — كلوروبروبان ، وكذلك مركب ٢،١ داي كلوروبروبان . والأخير استخدم بدرجة تفوق المركبات الأخرى ، خاصة عندما خلط مع الداي كلوروبروبان . ومن أهم مميزات هذه المدخنات تطايرها العالي ، وقلة ذوبانها في الماء . ولا يصلح العديد من المواد التي تتطاير كمدخنات للتربة .

#### ( ب ) بعض المعلومات الأساسية

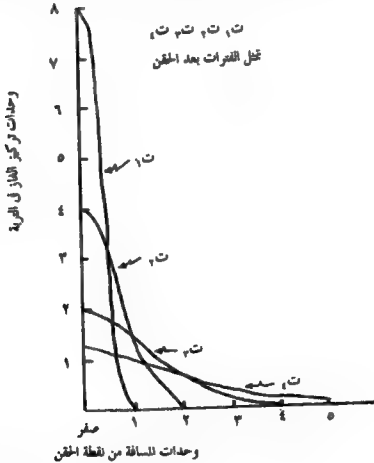
تضاف المدخنات للتربة بعدة أساليب ، منها : النقطة الموضعية الفردية<sup>(١)</sup> — الموضعية المتعددة<sup>(٢)</sup> والخط المفرد<sup>(٣)</sup> والمسطح<sup>(٤)</sup> والمستوى المفرد<sup>(٥)</sup> علاوة على المعاملة الغازية تحت غطاء التربة<sup>(٦)</sup> على صورة محببات أو محاليل أو مستحلبات في الماء . وتتأثر سلوكيات المدخنات بصفات التربة ، مثل : الحجم ، والشكل ، والظروف الجوية السائدة ، ونوع الآفة ، والتربة ، وطبيعة المدخن نفسه . وهذه ظروف معقدة ومتشابهة تحول دون وضع نظام موحد لجميع الحالات والظروف . ويمكن تصور أنه عند معاملة المدخن المسال موضعياً في تربة مسامية ، فإن تركيز الغاز سينتدج من نقطة المعاملة في ثلاثة اتجاهات . وفي حالة عدم وجود أية تأثيرات للجاذبية أو التوصيل يتوزع الغاز بنظام متماثل في حلقات يضاوية متتابعة .

ويحدث تحرك للغازات في التربة في البداية عن طريق الانتشار ، وليس عن طريق الانسياب . ويتأثر معدل البخر والتطاير لأي مدخن بمعدل تطايره الأصلي ، ودرجة الحرارة ، ودرجة تحفيفه بالمواد الأخرى ، وعوامل التربة الأخرى التي تتسبب عن التربة نفسها . ويحدث الانتشار في البداية من نقطة المعاملة خلال فراغات التربة ، وبعد ذلك يحدث ذوبان للمركب في ماء التربة . والتوزيع بين هواء وماء التربة يخضع لقانون هنرى ، حيث تكون نسبة التوزيع بين هذين الوسطين ثابتة تحت

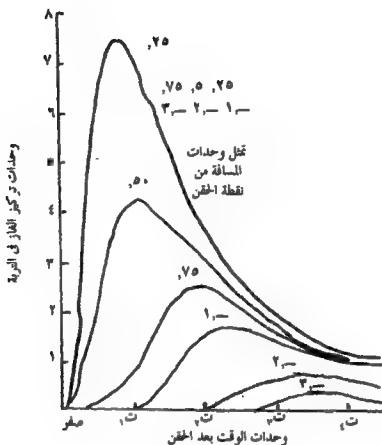
ظروف معينة .

وقد يحدث ادمصاص للمدخن على حبيبات التربة ، خاصة المعادن ، والمواد العضوية . وقد يحدث تحلل وانحيار للمدخن نفسه . ويتأثر معدل الانتشار خلال التربة بالوزن الجزيئي ، ودرجة الحرارة ، ووجود الغازات المنتشرة الأخرى ، ودرجة استمرارية تواجد فراغات التربة الهوائية ، وتوزيع الغاز بين الهواء والماء والمكونات الصلبة للتربة . وكل هذه العوامل تتأثر لحد كبير بدرجة حرارة ورطوبة التربة وغيرها . ومعدل انتشار المدخن خلال الماء لا يقارن بالانتشار خلال الهواء . وعندما تقل الفراغات الهوائية في التربة يقل الانتشار لحد كبير جدًا .

ويتضح من هذه العلاقات أهمية تأثير الجرعة في تحديد معدل قتل الآفة . و يفضل أن تتعرض الآفة لتركيزات منخفضة لمدة طويلة ، حيث تكون هناك فرصة كبيرة لقيام الآفة بتكسیر الغاز ، ومن ثم لا تتأثر . ونفس الشيء إذا تعرضت لتركيزات عالية خلال مدة قصيرة ، حيث لا يحدث الامتصاص بدرجة كافية للقتل ، وتكون النتيجة فشل الحالتين . وكلما زادت المسافة من نقطة المعاملة قل التركيز ، ومن ثم تكون هناك مواضع لا يؤثر الغاز عندها على الآفة شكل (٢-٥) .



شكل (٢ - ٥) : العلاقة بين المسافة من الحقن وتركيز الغاز في التربة .



شكل ( ٥ - ٣ ) : العلاقة بين تركيز المدخن في التربة وفترة ما بعد الحقن .

#### ( ج ) السمية الأساسية للمدخعات في التربة

تؤثر السمية الأساسية للمدخن وارتباطها بالجرعة المستخدمة بدرجة كبيرة على مدى نجاح عملية مكافحة الآفة المستهدفة . والجدول (٥-٥) يوضح السمية النسبية لبعض مدخعات التربة ضد مجموعات الآفات التي تسكنها ، ومنها يتضح أن ثالي كبريتور الكربون أقل سمية ، بينما الكلوروبكرين والميثايل بروميد أكثرها سمية . والاختلاف بين استجابة الكائنات الحية المختلفة للكميائيات معروف ومؤكد . ويتبين من هذا الجدول كذلك شدة سمية الإثيلين داي بروميد ، ومركب ٣ و ١ داي كلوروبكرين ، وكذلك ٢ و ١ داي برومو - ٣ - كلوروبروبان على النيماتودا ، ولكنها قليلة السمية على الفطريات . وهناك احتمال أن مكافحة النيماتودا تساهم في مكافحة الفطريات . وتختلف السمية بين كائنات المجموعة الواحدة مع المركب الواحد جدول (٥-٥) ، كما أن طور الآفة له علاقة كبيرة بالأثر السام للمدخن . وهذا قد يستدعي استخدام تركيزات متباينة للأطوار المختلفة لنفس الآفة . كما تتأثر السمية بدرجة الحرارة والرطوبة . وهناك العديد من الحالات التي تتحسن فيها سمية وفعالية المركب عند ارتفاع درجة الحرارة . وارتفاع الرطوبة يزيد من كفاءة المدخعات ضد النيماتودا والفطريات . وكل هذه المعلومات الأساسية لا بد من الإلمام بها قبل إجراء عمليات تدخين التربة .

جدول ( ٥ - ٥ ) : وحدات الواصفات اللازمة لمكافحة الآفات الموضحة

المادة الكيميائية	النيماطودا	الفطريات	البذور	حشرات التربة
ثاني كبريتور الكربون	أكثر من ١٠٠	أكثر من ٢٠٠	أكثر من ٢٠٠	أكثر من ١٠٠
كلوروبكرين	١٢	٢٥	٥٠	١٠
ميثيل بروميد	١٥	٤٠	٢٥	١٠
أو ٢ داي بروموميثان	٢	أكثر من ٢٠٠	١٠٠	٥
أو ٣ داي كلوروبروبين	٨	١٠٠	٧٥	١٥
أو ٢ داي برومو — ٣ —	—	—	—	—
كلوروبروبان	١	١٥٠	أكثر من ٢٠٠	١٥

#### ( ٥ ) طرق التطبيق والظروف المفضلة

تستخدم المدخنات على صورة سائلة بطريقة موضعية ، أو بالحقن في التربة ، أو كفازات تحت أغشية التربة . ومن أكثر الطرق شيوعاً معاملة الأماكن المحيطة بالغلق (Sealed) (١) ، وهذه تعتمد على التوزيع المتجانس للغاز ، ومن ثم يكون القتل متساوياً في الحيز المغلق . وتعتمد نتيجة التدخين على نوع المدخن ، والأفق ، والتربة ، والظروف البيئية ، وتفيد في حالة الميثيل بروميد تحت الشمعات غير المنفذ للغاز وهناك المعاملة في الأماكن غير المحيطة بالغلق (٢) ، أو في الأرض المغطاة ، ولكن بها فتحات عمودية عند السطح . وهذه تفيد في حالة عمل فتحات متجاورة في الغطاء المشمع ، على أساس أن انتشار الغاز يحدث له تداخل بين الفتحات المتجاورة ، ومن ثم تتم المعاملة المتعددة الموضعية ، المعاملة الفردية عن طريق حقن التربة غير المغطاة (٣) . ولقد ثبت أن مكافحة الآفات بهذه الطريقة يكون ضعيفاً بالقرب من سطح التربة كلما زاد عمق الحقن ، المعاملة الفردية بالحقن في الصوبات الزجاجية (٤) ، وفي الحقول ، والأماكن المكشوفة بدون غطاء ، وتفيد هذه الطريقة في حالة الأشجار ، ونباتات الزينة ، ومكافحة مستعمرات النمل ، الحقن الموضعي المتعدد في الحقول والأماكن المكشوفة بدون غطاء (٥) . وتفيد في مكافحة الحشائش ، وتحقق هذه الطريقة مكافحة متجانسة للآفات في الاتجاه الأفقي وخلال عمق معين من التربة . وكلما زاد تركيز المدخن ، زادت الكفاءة على الأعماق الكبيرة ، وتكون المكافحة ضعيفة عند سطح التربة ، معاملة الخطوط والتربة بدون غطاء (٦) ، وتفيد كثيراً في مكافحة النيماطودا والفطريات التي تتهاجم المحاصيل . وتوضع المدخنات في خطوط متوازية على عمق واحد . وعند حدوث الانتشار لا تحدث تداخلات بين الخطوط . أما في الحالة الثانية Broad cast ، فتكون الخطوط متقاربة بما يسمح بحدوث التداخلات في التأثير الحيوي ، وتجري نفس الطريقة السابقة مع التغطية الجوتية للتربة (٧) ، وتحقق مكافحة فعالة



على سطح التربة تحت الغطاء ، بعكس ما يحدث في الفراغات الداخلية . وتعتمد المكافحة لأعماق مختلفة من التربة ، ولكن احتمال تجدد الإصابة يظل كبيراً من طبقة تحت التربة ، أو الفراغات الداخلية ، أو المناطق التي لم يصل إليها المدخن ، التدخين الشامل تحت الأغشية<sup>(٨)</sup> ، وهو يعطى كفاءة عالية ، بالمقارنة عند عدم استعمال الأغشية . والتنظية في غاية الأهمية ، خاصة مع المدخّنات العالية التطاير مثل الميثايل بروميد وثاني كبريتور الكربون وكذلك مع المدخّنات قليلة التطاير مثل الكلوروبكرين .

ولقد أدى تطوير عملية التدخين تحت الأغشية إلى التوسع الكبير في إستخدام الميثايل بروميد لمكافحة الحشائش ومعظم الآفات في الصوبات ومراقد البلور الخارجية والأكاروسات التي تصيب الفروالة . وتعتمد الطريقة على السماح لميثايل البروميد السائل بالتطاير تحت المشععات البلاستيكية المثبتة على الأرض ، فيما عدا حواف الغطاء التي تكون مدفونة في التربة . ويحدث الانتشار والتوزيع من نقطة إدخال الغاز ، وبسرعة ، وبالتتابع ، ومن ثم يكون تركيز الغاز عالياً عند نقطة المعاملة ، ويقل التركيز بعد ذلك ، وتقل المكافحة بزيادة العمق . وبعد ذلك تم تطوير ما يعرف بطريقة الغاز الساخن لحل هذه المشكلة ، حيث أمكن تحقيق التوزيع السريع والمتجانس للمدخن تحت الغطاء . ويجرى الآن حقن مستحضرات سائلة تحتوي على الميثايل بروميد في خطوط متوازية على عمق ٦ - ٨ بوصة ، وفي بعض الأماكن ١٢ - ٢٤ بوصة قبل التغطية مباشرة . وفي جميع الحالات يرفع الغطاء بعد ٤ - ٤.٨ ساعة من المعاملة . وكلما زاد تركيز المدخن ، امتدت الفعالية لأعماق أكبر .

#### (د) الخواص الطبيعية والكيميائية للمدخّنات التربة

معدل تبخير المدخن المسال يرتبط مباشرة بالضغط البخاري ، ومن ثم يقل بالتخفيف بالمذيبات أو الأدمصاص على المواد العضوية . ويتوقف معدل الانتشار على معامل الانتشار خلال الهواء وتوزيع المدخن بين الهواء والماء والمواد الصلبة في التربة . ولقد أوضحت الدراسات مع المدخّنات الثابتة انخفاض الكفاءة ضد الآفات بزيادة معامل الانتشار . وفي حالة المدخّنات غير الثابتة يكون هناك معامل انتشار أمثل لتحقيق مكافحة ناجحة للآفات .

#### (و) الظروف البيئية وعلاقتها بكفاءة المدخّنات

١ - الفراغات الهوائية الموجودة في التربة : يقل معدل الانتشار للمدخن كلما قلت الفراغات الهوائية الموجودة في التربة ، حيث يرتبط ذلك بمحبوت تدرج في التركيزات العالية . ويتوقف الانتشار على معدلات أدمصاص الغاز على السطوح الصلبة أو الصلبة . ويزيد الأدمصاص كلما قلت الفراغات الهوائية ، كما في حالة الكلوروبكرين ، والإثيلين داي بروميد . وكلما نقصت الفراغات ، زاد تركيز المدخن ، بالتالي زاد التأثير على الآفات المستهدفة . لذلك يفضل تقليل هذه الفراغات في التربة عن طريق الحرث والتزحيف الجيد .

٢ — رطوبة التربة : ثبت أن زيادة رطوبة التربة من أحسن الوسائل لتقليل معدل الانتشار ، وهذا يؤثر بالتالى على كفاءة المدخن ضد الآفة المستهدفة . وكلما قل معدل الانتشار ، زادت الفعالية . والعكس يمكن حلوته إذا كان معدل انهيار المدخن كبيراً . وبوجه عام .. تزداد الفعالية بزيادة الرطوبة ، حتى أصبح من الشائع تبليل التربة قبل إجراء عملية التدخين بالميثايل بروميد ، ولكن يجب ألا تشبع التربة بالماء ( الأرض الغدقة ) ، حيث تقل الفعالية .

٣ — قوام التربة : أمكن تحقيق انتشار جيد ومكافحة ناجحة ضد الآفات عند تدخين التربة الدقيقة ذات طبقة تحت التربة المسامية ، وتبليل السطح ، وذلك مع المدخنات البطيئة البخر . أما في حالة الميثايل بروميد السريع البخر ، والذي يستخدم تحت الأغشية ، فإن طبقة تحت التربة المسامية لا تمثل أهمية كبيرة في تحديد الفعالية ضد الآفات .

٤ — المحتوى من المادة العضوية : تعتبر المحتويات العضوية مسؤولة عن الادمصاص والانهيار للمدخنات في التربة . وتقل كفاءة المدخنات ضد الآفات المستهدفة في الأرض الغنية ، أو المضافة إليها المواد العضوية والسماد البلدى . ولا تتأثر المدخنات المختلفة بنفس الدرجة ، نتيجة لتواجد المخلفات النباتية . ويمكن زيادة كفاءة المدخنات ضد الآفات في الأراضي الغنية بالمواد العضوية عن طريق استخدام معدلات عالية من المدخنات ، ومعاملتها في أماكن متقاربة . ويمكن كذلك الحقن على مستويين .

٥ — الحرارة : يؤدي التغير في حرارة التربة إلى التأثير على الانتشار ومكافحة الآفات بالمدخنات . ومن المعلوم أن السمية الأساسية للمدخن تزداد بارتفاع الحرارة . وفي الجانب المقابل يزداد معدل الانتشار والانهيار بارتفاع الحرارة ، ولكن يقل معدل الادمصاص بواسطة مياه التربة والمواد الصلبة الموجودة . وحينما في هذا المقام علاقة درجة الحرارة بالسمية الأصلية للمدخن . وعلى سبيل المثال .. تقل كفاءة الإيثيلين داي بروميد ضد نيماتودا تعقد الجملور بنقص درجة الحرارة ، بينما لا تتأثر سمية مركب ٣١ — داي كلوروبكرين . وتقل كفاءة الميثايل بروميد والكلوروبكرين على درجات الحرارة المنخفضة ، وهذا قد يرجع إلى نقص السمية الأساسية ، ومن ثم يتطلب الحصول على كفاءة عالية استمرار المعاملة تحت الأغشية لمدة طويلة .

وبخلاصة القول إنه يجب أخذ جميع العوامل السائدة في منطقة معاملة التربة بالمدخنات ، حتى يمكن اختيار المدخن المناسب في الصورة المناسبة ليستخدم بالتركيز المناسب في الوقت المناسب ضد الآفة المناسبة في الأرض المناسبة ذات الظروف المعروفة جيداً ، مع اتخاذ جميع الاحتياطات ، بناء على المعلومات المتوفرة عن المدخن ، والتربة ، والظروف البيئية السائدة .

## الفصل السادس

بعض جوانب الرش الجوي  
ووسائل إحكام ومتابعة التطبيق

أولاً : مقدمة

ثانياً : اقتصاديات ومطلبات الرش الجوي

ثالثاً : طبيعة الرش

رابعاً : الخواص الطبيعية سُحُفَات الرش بالـ ULV على الأهداف الحيوية

خامساً : التعليمات التنفيذية للرش بالطائرات في مصر



## بعض جوانب الرش الجوى ووسائل إحكام ومتابعة التطبيق

### أولاً : مقدمة

تستخدم الطائرات فى أنشطة كثيرة تتعلق بالإنتاج الزراعى ، مثل : البذار ، والتسميد ، والتصوير الجوى للحاصلات ، وتصنيف التربة ، ومكافحة الآفات بالرش الجوى *Arcial spraying* ، وفيه تستخدم الطائرات ذات الأجنحة الثابتة أو المتحركة فى المليكوبتر المزودة بأجهزة التوزيع الدقيقة التى تعطى قطرات ذات حجم ٣٠ ميكرون فى المتوسط ، لأنها لو قلت عن ذلك ، لفقد المبيد بالتبخير والتطاير ، أو انتثر بالرياح بعيداً عن السطح المستهدف تغطيته . وهناك العديد من العوامل التى تتحكم فى نجاح الرش الجوى ، مثل : الصورة المجهز عليها المبيد ، ونوع أجهزة التوزيع ، وارتفاع الطائرة أثناء الرش ، والظروف الجوية السائدة ، وطبيعة السطح المعامل ، والعوائق ، وغير ذلك من العوامل . والرش الجوى الشائع فى مصر والعديد من دول العالم هو المعروف بالرش التقليدى «Conventional Aerial Spraying» ، حيث يذاب المبيد فى قليل من الماء ( ٥ - ١٠ لتر ) . وقد يستخدم مستحضر مجهز بطريقة خاصة للاستخدام بدون تخفيف بالماء ، ويطلق عليه الرش المتناهى فى الدقة بدون ماء «Waterless Ultra Low Volume» ، تتميز له عن النوع السابق الذى قد يطلق عليه كذلك الرش المتناهى فى الدقة «ULV» . وفى جميع الحالات تكون كمية المبيد ثابتة لا تتغير ، وإنما الاختلاف ينحصر فى حجم محلول الرش . وللرش الجوى العديد من المميزات ، مثل سرعة التطبيق ، وسهولة واقتصاديته وتحقيق التغطية والتوزيع الملائمين بما يحقق مكافحة ناجحة ضد الآفات ، ومن المؤسف القول إن هذه الطريقة تواجه بصعوبات كثيرة تحت الظروف المصرية ، حيث الملكيات الصغيرة المتناثرة والمتباعدة ، ووجود العوائق المتعددة من أشجار وأعمدة الكهرباء والتليفونات وأسلاك الكهرباء ذات الضغط العالى ، والتى تكون سبباً فى فشل عمليات المكافحة فى أغلب الأحوال ، ونظراً لاستحالة الاستغناء عن الرش الجوى فى مصر وحتى يوجد البديل الأرضى المناسب لابد من تطوير نظم الزراعة بما يتيح زراعة المحصول الواحد فى

مساحات واسعة متجمعة ، علاوة على ضرورة تعميم أساليب المكنة الزراعية محسنة بالإضافة إلى اختيار أنسب نماذج الطائرات وبشائر التوزيع ونظم المعالجة الدقيقة للطائرات واستخدام أنسب الطرق لتقييم كفاءة الرش الجوى عن طريق تقدير مدى تجانس توزيع القنطرات على الأسطح المعاملة .

في السنوات الأخيرة زاد اهتمام المشتغلين بمكافحة الآفات بطريقة الرش المتناهي في الدقة في الأغراض الزراعية خاصة في حالات استخدام المبيدات من الجو في المساحات الشاسعة . والاصطلاح «ULV» مقصود به استخدام حجوم أقل من عشرة لتر من محلول الرش للهكتار ( ٢,٤٧ فدان ) أى من ٥ - أقل من واحد لتر/ فدان . ولو أنه من المستحسن إطلاق الاصطلاح بالرش بدون ماء Waterless أو الرش المركز Concentrate بدلاً من الـ ULV . والاهتمام بهذه الطريقة يتمثل فقط في الناحية الاقتصادية نتيجة استخدام جرعة قليلة ولكن لسرعة اتمام عملية الرش . وعلى سبيل المثال يمكن رش ميد مجهز بمعدل ٣ لتر للهكتار في ٥٠ متر عرض يحرق الرش بكفاءة ٣٠٠ - ٥٠٠ هكتار في الساعة مما يؤدي لاستخدام نصف عدد الطائرات اللازمة في الرش التقليدي الذي يستخدم فيه ٢٥ لتر أو أكثر للهكتار فيما يعرف بالرش بالحجم القليل الجوى Low Volume aerial Spraying . وهذه الميزات خلقت اهتماماً تجارياً كبيراً بطريقة الـ ULV ويعتقد أنها ستكون طريقة المستقبل خاصة عند انتشار التجمعات الزراعية الكبيرة .

## History of Development

## تاريخ تطور استخدام هذه الطريقة

لقد بدأ استخدام الـ «ULV» في مكافحة الجراد الرحال التي تمثل مشكلة في غاية التعقيد لانتشاره في المساحات الشاسعة وصعوبة وسائل الاتصال ، مما استدعى تغيير طريقة الرش التقليدي لأن تجمعات الجراد تتحرك بسرعة كبيرة ولا تستقر طويلاً في مكان واحد مما يستدعي استخدام الكمية المناسبة من المادة السامة وفي التوقيت المناسب وخلال فترة قصيرة محددة . وبعد أن حلت الصورة السائلة للمبيدات محل الصورة الصلبة الأقل سمية كان من الضروري أن يتجه التفكير نحو زيادة تركيز وكمية المادة النقية في محلول الرش . ولإزاء هذه الحاجة وجد علماء تجهيز المبيدات أنه من الضروري تجهيز صور قليلة التطاير جداً أو عديمة التطاير للحصول على استقرار مناسب للمقطرات . وأظهرت الدراسات الحقلية والنظرية أن القطرات ذات الحجم الصغير تزيد من فعالية المبيد . ولتغلب على نقص الفعالية مع كبر القطرات استحدثت البشائير الدائرية Rotary atomizers التي أعطت قطرات نموذجية نظراً للاعتماد على رش الكميات الصغيرة جداً من المادة بإعطاء حجم قطرات صغيرة جداً دون أى متاعب من بد أجهزة الرش والتوزيع ، كما لا تحتاج لضغط شديد كما في حالة الرش التقليدي . وفي سنة ١٩٥٧ جهزت ولأول مرة الطائرات بالبشائير الدائرية لرش الديازينون ٨٦٪ مادة فعالة بمعدل أقل من ١ لتر للهكتار ضد الجراد الرحال الطائر أو المستقر .

ولقد تطور استخدام أجهزة الرش الأرضي لمكافحة الجراد الصحراوي بمعدل ٣٥٠ مليلتر من



جدول ( ٦ - ٧ ) : مقارنة بين كفاءة عمل آلات الرش الأرضي المختلفة مقارنة بطائرات الرش الجوي

نوع الآلة	معدل التشغيل اليومي (٨ ساعات)	عدد العمال	عرض الرش (متر)	كمية المحلول اللازمة للفدان (لتر)	عدد مرات تغطية غزان محلول المبيد لرش الفدان	مدة تجهيز المحلول اللازم	المدة اللازمة لصبغة غزان المبيد	المدة اللازمة لرش الفدان	كفاءة الرش
رشاشة ذات ٦ بشاير	١,٥ فدان	٢,٢	٣,٢٠	٢٠٠	١٦	٦ دقائق	٤ دقائق	١٠ دقائق	محلول الرش لا يصل للأوراق الوسطى والسفلية
موتور ظهر	٥ فدان	٢,٢	٣,٣٠	٢٠٠	١٦	٦ دقائق	٢ دقيقة	٤٢ دقيقة	محلول الرش حل هبة شبيب
موتور أرضي	٨ فدان	١٢	٤,٤٠	٦٠٠	١	٣-٤ دقيقة	٧ دقيقة	٥٢ دقيقة	حجم محلول الرش كبير
طائرة صغيرة	٦٠٠ فدان	٥	٣٠-٧٥	١٠	$\frac{1}{50}$	غزان الطائرة يسبح ٥٠٠ لتر تكفي ٥٠ فدان تحضر وتبأ في ٣-٤ دقائق	٢٨ ثانية		محلول الرش منتظم ويصل إلى جميع أجزاء النبات
طائرة كبيرة	١٥٠٠ فدان	٥	٤٠	١٠	$\frac{1}{130}$	غزان الطائرة يسبح ١٣٥٠ لتر تكفي لرش ١٣٥٠ فدان تحضر وتبأ في ٦-٧ دقائق	١٤ ثانية		محلول الرش منتظم ويصل إلى جميع أجزاء النبات

المحامي ( ١٩٧٥ )



## اختيار الطائرات للرش الجوي

يجب مراعاة الآتي عند اختيار الطائرات التي تستخدم في أعمال الرش الجوي :

- ١ - دراسة الطبيعة الطبوغرافية للمناطق التي ستعمل فيها الطائرات وكذا توزيع ونوعية المحاصيل الزراعية المراد رشها وقد وجد أن أنسب الطائرات للظروف المصرية هي تلك التي تتمتع بقدرة كبيرة على المنورة مثل الأنواع الصغيرة والمتوسطة الحجم نظراً لكثرة وجود العوائق .
- ٢ - دراسة الطبيعة المناخية حيث تفيد هذه الدراسة في اختيار محركات الطائرات التي تناسب طبيعة المناخ خاصة في المناطق الحارة .
- ٣ - السرعة المطلوبة أثناء الرش تتراوح عادة بين ٩٠ - ١٦٠ كيلو متر/ساعة وتفضل السرعات المتوسطة والمنخفضة لضمان انتشار المبيد بالانتساع المطلوب لمرض يمر الرش ، سهولة الاقلاع والهبوط في مسافات قصيرة بحيث لا تحتاج إلى مهبط كبير إضافة إلى ضمان رش المبيد بالكفاءة والجرعة المطلوبة .
- ٤ - أن تكون أجهزة القيادة والمحرك وتصميم الطائرة ذات كفاءة عالية حتى تعطى أداءً عالياً مع سهولة المنورة
- ٥ - أن يكون تصميم الجناح من النوع المنخفض حتى لا يضطر الطيار إلى الطيران على ارتفاع أكثر انخفاضاً .
- ٦ - أن يكون تصميم المحرك من النوع الذي يسهل صيانته كما يجب أن يكون تصميم هيكل الطائرة من نوع يوفر الحماية للطيار
- ٧ - أن يكون خزان المبيد ذا سعة كبيرة لا تقل عن ٥٠٠ لتر من محلول المبيد حتى تكون الطائرة ذات كفاءة عالية لرش مساحات كبيرة في طلعة واحدة .

## أهم العناصر المطلوبة للرش الجوي

إضافة إلى طائرات الرش الجوي يلزم أن تتوفر بعض المتطلبات الأساسية ضماناً لنجاح الرش الجوي منها :-

- ١ - توفير الممرات الصالحة لصعود وهبوط الطائرات ويتوقف ذلك على نوع الطائرة المستخدمة ومنطقة العمل . وقد أظهرت الدراسات أن الطائرات الصغيرة مثل الجافرون تحتاج إلى مهابط لا تبعد عن بعضها بأكثر من ٢٠ كيلو متر وتكون أبعاد كل مهبط حوال ٥٠٠ متر طول  $50 \times$  متر عرض خالية من العوائق . أما بالنسبة للطائرات الكبيرة

مثل البلاطوس والأنتينوف فيجب أن لا تبعد المهابط عن بعضها بأكثر من ٥٠ كيلو متر .  
٢ - توفير الفرق الأرضية المدربة والمخصصة لتكوين الطائرات بالوقود والمبيدات وكذا عمال تثبيت الأعلام .

٣ - تزويد المهابط بالصهريج ووحدات الضخ لتكوين الطائرات وكذا توفر قطع الغيار اللازمة للطائرات ، مع وجود إمدادات كافية من الوقود والزيوت والمبيدات وآلات إطفاء حريق ومواد إسعاف أولية وملابس خاصة للعاملين وأقنعة للوقاية من أخطار التسمم بالمبيدات .

### علاقة مساحة الأرض المعاملة بطراز الطائرة

يرتبط طراز الطائرة المستخدمة ارتباطاً وثيقاً بتكلفة واقتصاديات العمل ، فقد وجد أن أنسب الطائرات التي تستخدم في رش حقول القطن في مصر هي الطائرات الصغيرة والمتوسطة الحجم نظراً لأن التجميعات القطنية تتراوح ما بين ١٥ - ٢٥ فدان بالوجه البحري ، ٢٥ - ٥٠ فدان بالوجه القبلي . وهذه تحتاج إلى طائرات صغيرة خفيفة الحركة ذات قدرة على المناورة خاصة في وجود العوائق المنتشرة في الريف المصري . ومن أمثلة هذه الطائرات التي تصلح لتحقيق هذا الغرض الجافرون وانشملاك وهي من الأنواع الخفيفة الثابتة الجناح . أما بالنسبة للمساحات الأكثر اتساعاً فقد وجد أن أنسب الطائرات وأقلها تكلفة هي الطائرات الأكبر في الحجم مثل الجرومان والبلاتوس والأنتينوف حيث إن إنتاجها اليومي حوالى ٣٥٠٠ فدان في السودان ، بينما وصل متوسط تشغيلها اليومي تحت ظروفنا المحلية حوالى ١٣٠٠ - ١٩٠٠ فدان . ولم يصل أعلى تشغيل لهذا النوع في مصر لأكثر من ٣٠٠٠ فدان في الوجه القبلي خاصة في التجميعات القطنية الكبيرة ( حوالى ٥٠٠ فدان ) .

وعموماً .. يتوقف نوع الطائرة المستخدمة على طبيعة المنطقة ومدى اتساع التجميعات ومدى انتشار العوائق إضافة إلى مستوى الإصابة بالآفة على المحصول .

### مميزات الرش النهائي الدقة بدون ماء

أمكن استبطان جهاز يقوم برش المبيدات المركزة النائلة الخالية من الماء مع تعديل في منهج الرش نفسه حيث ايجكر جهاز الميكرونير Microair Spinning cage والذي يقوم بتجزئة المبيدات المركزة إلى قطرات ذات أحجام دقيقة للغاية ( ٥٠ - ١٥٠ ميكرون ) من خلال تجزئتها بفعل القوة المركزية الطاردة والتي تتولد مع دوران الجهاز بسرعة هائلة . ويتبع هذا النظام السيطرة على حجم قطرات الرش عنها في حالة البشايير . وفيما على أهم الأسباب التي دعت للتفكير في تطوير الرش إلى استعمال المبيدات المركزة دون تخفيف بالماء :

- ١ — لا يحترق الماء حاملاً جيداً للمبيدات وذلك لأن كثير من المبيدات لا تنجذب في الماء ، كما أن سطح الهدف المرشوش سواء كان طبقة جليد الحشرة أو النبات غير منفذة في العادة للماء ، مما يصعب من وصول المادة الفعالة إلى الهدف المطلوب . كما أن القطرات الصغيرة الحجم تتبخر بسرعة وهي في طريقها من جهاز الرش إلى الهدف مما يجعلها أصغر حجماً وأخف وزناً فتحملها الرياح بعيداً عن هدفها حيث أثبت التجارب أن ٨٠٪ من حجم القطرات يمكن أن يفقد بالتبخر قبل أن تصل القطرات إلى الهدف .
- ٢ — هناك كثير من القوائد التي يمكن الحصول عليها نتيجة التخلص من الماء مثل سهولة نقل المبيدات فقط دون الكميات المائلة من الماء اللازم للتخفيف — إضافة إلى توفير الوقت اللازم للرش إلى أكبر حد ممكن ، إمكانية استعمال مواد أخرى حاملة غير قابلة للتطاير بدلاً من الماء ، والتي تمكن من إنتاج قطرات صغيرة ذات أحجام ثابتة . علاوة على ذلك فإن استعمال المستحضرات الزيتية تمكن المبيد من اختراق الطبقة السطحية للحشرة أو النبات .
- ٣ — يتحقق الرش بجهاز الميكرونير بدقة فائقة في توزيع المبيد . بحيث يمكن التحكم في حجم قطرات المبيد وسرعة دفعها أثناء الطيران . كما أن كمية المبيد التي تسقط على السطح المستهدف تفوق عدة مرات الكمية التي تقع على السطح بطريقة الرش العادي .
- ٤ — يتم الرش بسهولة في حالة المساحات الكبيرة المجمعة حيث قد يمتد الشوط الواحد إلى ١٠ كيلومترات .
- ٥ — نسبة التبخر بالنسبة للمبيدات المركزة معلومة تقريباً لخلوها من المياه ولأن مذيباتها ذات درجة غليان مرتفعة .
- ٦ — انخفاض تكاليف رش القندان وذلك لانخفاض عدد الطائرات العاملة وما يترتب على ذلك من خفض للتكاليف — إضافة إلى الاقتصاد في عدد المهابط حيث إن الطائرة المجهزة للرش بالحجم المنتهى في الصغر تعمل في دائرة نصف قطرها بين ٢٥ — ٥٠ كيلومتراً في حين أنها عند قيامها بالرش بطريقة البشائر تعمل في دائرة نصف قطرها لا يزيد عن ١٠ كيلومتر .

### The physics of spraying

### ثالثاً : طبيعة الرش

في جميع أنواع الرش نجد أن مادة الرش يجب أن تمر من نقطة الانطلاق Emission خلال الهواء وبعد ذلك تستقر على الهدف ومن المعروف أنه خلال مرور قطرات الرش في الهواء تحدث متاعب من التبخر Evaporation والدوامات الانتشارية Drift turbulence وكذا تأثير الحرارة على مادة الرش . وهنا كله يؤدي إلى فقد المادة . ولو كان في الإمكان أن تصل لكل حشرة في مساحة ١٠ هكتار جرة واحدة ممتة فقط لأمكن قتل جميع الحشرات ب ٥٠ ملليمتر من المبيد . ولأن ذلك غير ممكناً

اتجه التفكير وجهة أخرى . قى الرش التقليدى نجد أن الوقت الذى تظل فيه القطرات فى الهواء يمكن تقليله بتعديل وضع نقطة الخروج . وعلى سبيل المثال تكون البشائير قريبة ما أمكن من سطح النبات المراد رشه ، ونفس الحال فى حالة الطائرات حيث تثبت حوامل البشائير بحيث يكون الانسياب والطيران قريباً جداً من قمة النباتات بقدر الإمكان . ومن ثم تستخدم قطرات كبيرة الحجم حتى تسقط بسرعة وتتجه فى الاتجاه الرأسى خلال الهواء . ولا بد أن يتم الرش فى الظروف الجوية المناسبة . ويحدد عرض الرش عن طريق طول الـ boom وطول الجناح Wing-span .

ومن المعروف أن القطرات التى تنتج من البشائير التقليدية تختلف بدرجة كبيرة من حيث حجم القطرات التى تتراوح من ١٠ — ٢٠٠٠ ميكرون لذلك فإن الاصطلاح متوسط حجم القطرات Average droplet size ليس له معنى كما فى حالة القول متوسط وزن الحيوان فى الدراسات التوكسيولوجية . فإذا أريد تغطية كل ١ سم<sup>٢</sup> من السطح بـ ١٠٠ جزء أو قطرة فإن الكمية المطلوبة من السائل لتغطية واحد هكتار تتباين لحجم القطرات كما فى جدول ( ٦ - ٣ ) .

جدول ( ٦ - ٣ ) : العلاقة بين حجم القطرات وكمية المحلول اللازمة لتغطية الهكتار .

كمية المحلول المطلوبة لتغطية هكتار  
على أساس ١٠٠ قطرة/سم<sup>٢</sup>      حجم القطرات ( ميكرون )

١,١٣١	٦٠
٢,٦٨١	٨٠
٥,٢٣٦	١٠٠
١٧,٦٧٠	١٥٠
٤١,٨٨٠	٢٠٠
٨١,٨١٠	٢٥٠
١٤١,٣٧٠	٣٠٠
٢٣٥,١٠٠	٤٠٠
٦٥٤,٤٩٠	٥٠٠

ويتضح من هذا الجدول أن أحسن حجم قطرات هو ٦٠ ميكرون إذا أخذ في الاعتبار التكلفة مع التغطية أو الحمل Load/Cost ولكن الـ ٦٠ ميكرون خفيفة جداً ، ولذلك تستقر على السطح ببطء شديد وتتطاير بعيداً مع الرياح الخفيفة ومسافة بعيدة . حيث إن سرعتها في السقوط الرأسى ١٠,٢٠ سم/ثانية . وإذا كانت قطرة ماء فإن حياتها ستكون ٥ ثوانٍ ، ومن ثم يجب أن تصل إلى الهدف بحيث تسقط فقط لمسافة ٥١ سم وإلا ستبخر تماماً وتفقد . وهذه الصعوبات بفضل استخدام قطرات ذات حجوم أخرى حوالى ٥٠٠ ميكرون ، أى يجب رش ٥٦٤ لتر لكل هكتار لتحقيق ١٠٠ قطرة/سم<sup>٢</sup> وهذا في غاية التكلفة والمضيعة للوقت . والتقليل مطلوب وضرورى والآن يستخدم في الرش التقليدى العادى من ٢٠ — ٣٠ لتر/ هكتار بقطرات ذات متوسط حجم ٢٥٠ ميكرون ، وهذا يعنى متوسط تغطية ٢٥ قطرة/سم<sup>٢</sup> من السطح المرشوش ( الهدف ) .

ومن الجدول يمكن أن نلاحظ كذلك أنه لو كانت كل القطرات ذات حجم واحد مثل ١٥٠ ميكرون فإنه يمكن تغطية الهدف باستخدام ١٧,٦٧ لتر/هكتار . ولو كانت هناك قطرة واحدة من ضمن الـ ١٠٠ قطرة التى سقطت على السطح حجمها ٦٠٠ ميكرون فإنه يجب زيادة معدل الرش إلى ٢٩ لتر/ هكتار لتحقيق تغطية مقدارها ١٠٠ قطرة/سم<sup>٢</sup> . وقد يعتقد البعض أن القطرة ١٠٠ ميكرون لا تحتوى على ضعف أو مرتين ٥٠ ميكرون ولكن الحقيقة أنها تحتوى على ٨ مرات الحجم وهذا يرجع إلى حجم الفراغ الذى يساوى  $(4/3 \text{ PIR}^3)$  ويلاحظ أن أى قطرة كبيرة لا تقلل التغطية فقط ، ولكنها تنقص سحابة الرش نفسها Spray cloud ، لذلك فإن فرصة ضرب القطرة للسطح تتأثر بالعامل (٨) . وهناك نقطة أخرى تؤخذ في الاعتبار وهى لو فرض أن القطرة الكبيرة تحتوى على عشرة جرعات قاتلة إذا وقعت على الحشرة فإن واحدة فقط تقتل الحشرة والتسعة الباقية تحير ضائعة .

لذلك .. وفى أى طريقة رش فإن التحكم الدقيق في حجم قطرات الرش يعتبر من الأمور الأساسية المهمة . ولذلك فإن أى سائل يتبخر حتى الماء يعتبر غير مرغوب . فلو أن محلولاً أعطى قطرات ذات حجم متجانس عند نقطة التوزيع ويمرور الوقت وبعد وصول القطرة أو السائل للهدف يحدث له تبخير ، أو تتجمع قطرتان مع بعض أو تلتصق على الورقة بأى مادة عسلىة على الورقة ، أو تنفصل بعيداً بالمطر أو تسقط على الأرض . وكل هذه العوامل تجعل حجم القطرات النهاى غير معروف .

وفى الرش التقليدى Conventional water borne spraying يستخدم حوالى ٢٠ لتر للهكتار — ٩٥٪ منها على الأقل ماء ، ثم ترش بعرض معين يحدده نوع الطائرة وطول الجناح . والمسافة بين الشبوري والهدف قد تؤدى إلى تقليل القطرات إلى أقل حد ممكن ، وأى قطرات تقع بعيداً عن عرض الرش لأى سبب من الأسباب كالرياح أو الحرارة .. إلخ تستبعد ولقد أمكن تحسين هذه الطريقة عن طريق :

- ١ - تجهيز غير متطابق .
- ٢ - تحديد جيد لحجم القطرات .
- ٣ - تحديد دقيق للهدف .
- ٤ - تغطية قياسية للهدف باستخدام ٢ لتر للهكتار مع بشاير مخزلة مناسبة وهذا ما يعرف بالـ ULV

## The physics of ULV Spraying

## ١ - طبيعة الرش الناحي في الدقة

### Droplet Size

### (أ) حجم القطرات

من أهم البديهيّات في الـ ULV هو التحكم الدقيق في حجم القطرات . ومن أحسن السبل لذلك هو استخدام البشاير الدائرية . وتوجد فعلاً بشاير كهربائية مناسبة لأجهزة الرش الأرضي أو الجوي . وهناك بشاير تدور بالرياح والطائرات ولكنها قليلة الاستخدام . ومن المعروف أنه يمكن إنتاج حجم قطرات متساوي في العمل بواسطة البشاير الدائرية وهذه تسمى ULV nozzles ، ويتم التحكم في حجم القطرة بواسطة سرعة الدوران . وهنا يتبادر سؤال كيف نختار حجم القطرة أو مدى الحجم المناسب ؟ فمن الثابت أن طبيعة الهدف هي التي ستحدد حجم القطرة المناسب للاستقرار عليه . وعلى سبيل المثال قد يكون الهدف ورقة قطن أو حشرة أو يرقة أو فراشة أو بعوضة ... إلخ . ولذا تتبين أهمية التعريف الدقيق للهدف بواسطة الحشرى معتمداً على دورة حياة الآفة ونوع المحصول وطبيعة المادة الكيميائية . ففي حالة مكافحة الحشرات الطائرة ، مثل : البعوض أو الجراد أو الذباب المنزلي فإن الهدف هو الحشرة نفسها . وفي حالة الحشرات الزراعية فمن الضروري معرفة الطور الذي يكافح فيه ويوجه إليه الرش وأي نوع من الكيميائيات يستخدم فمبيدات البيض يجب أن تقع على البيض والسّم المعدى الذي يستخدم على غذاء اليرقات ، والملاص يجب أن يسقط على الحشرة ، والمبيد الجهازى يجب أن يسقط على الورقة ... إلخ . والقطرات التي لها حجم خارج نطاق الحجم المناسب للاتصاق على الهدف ستسقط على السطوح الأخرى غير المستهدفة وتعتبر ضائعة . ولأوضحت أحدث الدراسات التي أجريت في السودان ما يلي :

- ١ - إن القطرات الناتجة من البشاير من نوع «Micronair AU 3000» أعطت أحسن نتائج على القطن
- ٢ - أن ٨٨٪ من القطرات التي وجدت على يرقات دودة اللوز الأمريكية الصغيرة ذات حجم من ٣٠ - ٤٠ ميكرون .

وهناك دراسات أخرى افترضت أن الهدف على نبات القطن هي الشعيرات الدقيقة المنتشرة على الساق أو أشواك الورقة لذلك توجه المكافحة للأطوار التي ستمشي على هذه الأهداف .

من كل هذا .. يتضح أن قطرات ذات حجم معين هي التي ستنجح في ضرب الهدف وهي غالباً

تكون صغيرة والعيب في ذلك أن أثرها الباقي الفعال قليل . وإذا كان الأثر الباقي الطويل مطلوباً يجب استخدام قطرات كبيرة الحجم . وهناك حالات كثيرة الهدف فيها غير معروف . ففى القطن توجد آفات عديدة تتطلب مكافحتها بحجم قطرات مختلفة . لذلك فإن الأثر الباقي لمدة أيام أو لعدة أسابيع قد يغطي هذه الفجوات .

وتقدير حجم القطرات وتوزيعها على الهدف هو محور دراسات مستفيضة منذ فترة طويلة عن طريق استخلاص اليرقات باستخدام صبغات الفلورسنت ، وكل هذه الدراسات أوضحت أن حجم القطرة الفعال أى اللازم لقتل الآفة غالباً لا يمسك على الأسطح الصناعية . وفى الماضى كان يعتقد أن القطرات الصغيرة عديمة الفائدة ومن الصعب الحصول عليها ، ولا تقتل الآفة بل تلوث الجو . ومن ثم يهمل فى مجال مكافحة الآفات ولكن الدراسات الحديثة أوضحت العكس تماماً حيث تأكد أن القطرات الصغيرة هى المسؤولة عن قتل الآفة ، أما الكبيرة فهى التى تلوث البيئة . لذلك فإنه فى حقول القطن يجب أن يتراوح حجم القطرات ٧٥-١١٠ ميكرون وهذا يمكن تحقيقه بواسطة البشايير التى تدار بالكهرباء فى الطائرات إذا ضبطت سرعتها بحيث تكون ٧٠٠٠ - ٩٠٠٠ لفة والميكرون AU — ٣٠ عند سرعة طيران ٩٥ كيلو متر/ ساعة ، وزاوية blade ٣٥٪ تعطى سرعة دوران مقلدها من ٧٠٠٠ - ٨٠٠٠ لفة وهذه تحقق حجم ٨٠ - ١١٠ ميكرون .

وقطرات بهذا الحجم غالباً ما تكون جسيمات ذات كتلة صغيرة وهى تفقد وبسرعة أى عزم- تكون قد اكتسبته من دوران البشورى ، كما أن التيارات الدوامية التى تنتج من مرور الطائرة فى الهواء لا تستمر طويلاً ، كما أن لزوجة الهواء الهادىء الموجود حولها تقل فى الحال وتلطف من الدوامات . وبعد ذلك تصبح القطرة حرة وتسقط متأثرة بعاملين اثنين فقط هما سرعة الرياح السائدة والجاذبية الأرضية . وهذه القوى تحدد نقطة الاستقرار كما تسبب انتشار الجسيمات فوق مساحة الرش .

وهناك كثير من التساؤلات التى مازالت فى حاجة إلى إيضاح . وعلى سبيل المثال لا الحصر لو تمكنا من إنتاج جسيمات ذات حجم مناسب فكيف تستصل هذه الجسيمات إلى محطة الوصول النهائية ( الهدف ) ؟ وهذا يستدعى فى البداية معرفة ما يحدث للقطرة بعد خروجها من أجهزة التوزيع ( البشايير ) ففى الـ ULV الجيد تكون القطرات غير متطايرة . ومن ثم لن يتغير قطرها كثيراً خلال طيرانها وحتى وصولها للهدف . ومثل هذه الجسيمات ستكون ذات كتلة صغيرة ، ومن ثم تفقد وبسرعة العزم الذى اكتسبته من دوران البشورى . كما أن الدوامات التى تنتج من مرور الطائرة خلال الهواء لن تستمر طويلاً . وتنتقل قطرات الرش تحت نظام الضغط الحادث من مرور الطائرة فى الهواء وتستقر على السطح تبعاً لسرعتها وعلاقتها بالضغط . ومن ثم فإن تأثير الضغط الهوائى على سقوط القطرات من على الهدف سيؤثر فقط على القطرات الكبيرة الحجم ( ٥٠٠ ميكرون أو أكثر ) . أما القطرات الصغيرة التى تخرج من أى مكان فى الطائرة ستظل فى الهواء

وتنتشر بواسطته ، ثم تسقط بسرعة تتوقف على كتلتها . وهذه الجسيمات الدقيقة تكون سحابة الرش ولا تتأثر بالعوامل الأخرى . وهذه السحابة تنتشر على عرض الرش بواسطة حركة الهواء . ولا يتأثر مكان الوصول النهائي للقطرات بما إذا ما كانت السحابة ناتجة من بشورى مفرد أو من عدة بشاير . وهنا يجب أن نعرف أن البشاير هي أجهزة إنتاج القطرات فقط ، لذلك فإن عددها أو أماكن وجودها على الطائرة لن تؤثر على تغطية الهدف وبعد ذلك ستوزع السحابة مع الرياح والمسافة تتوقف على الارتفاع الذى خرجت عليه القطرات .

ولقد ثبت كذلك أن عرض الرش لا يتوقف على طول ال boom ، أو طول جناح الطائرة . وتبعا لهذه الحقيقة فإن الطراز (Piper super Cub) ذا الأربعة بشاير يمكن أن يرش عرض ٦٠ — ٩٠ متر بسهولة .

وتزيد كمية المادة الكيميائية تغطي الطائرة الصغيرة إمكانيات أكبر في معاملة المساحات الكبيرة . وعلى سبيل المثال فإنه بالطرق التقليدية إذا أريد معاملة ٤٠٠ هكتار بمعدل ٣٠ لتر/هكتار ، فإن الكمية اللازمة لتغطية هذه المساحة هي ١٢٠٠٠ لتر من السائل ، بينما في طريقة ال ULV يمكن معاملة نفس المساحة بنفس الكمية ٢,٥ لتر/هكتار تحتاج إلى ١٠٠٠ لتر من السائل وهذا يوفر ١١٠٠٠ لتر . كما يمكن القول بأن الرش التقليدى يحتاج لـ ٢٤ مرة ماء ، أو طلعة بينما بال ULV تحتاج فقط لمرتين مما يوفر الوقت والقود والمجهود .

وطبقاً لكل هذه الاعتبارات فإن حجم القطرات الأمثل لأنواع المعاملات المختلفة يكون كما يلي :

- ١ — لمكافحة الحشرات البالغة من البعوض وذباب Tseese يتراوح الحجم من ١٠ — ٣٠ ميكرون .
- ٢ — لمكافحة يرقات البعوض فإن حجم القطرات الأمثل يجب أن يتراوح من ٥٠ — ٦٠ ميكرون .
- ٣ — لمكافحة الجراد والنطاطات يكون الحجم من ٣٠ — ٦٠ ميكرون .
- ٤ — لمكافحة حشرات الغابات يكون الحجم من ٢٠ — ٦٠ ميكرون .
- ٥ — لمكافحة آفات المحاصيل الحقلية يتراوح من ٨٠ — ١٢٠ ميكرون .
- ٦ — في الرش بال ULV الأرضى يتراوح الحجم من ٦٠ — ٩٠ ميكرون .
- ٧ — بالنسبة للمبيدات الجهازية يجب أن يزداد حجم القطرات قليلاً نظراً لحملوث انتقال للمادة الكيميائية في النبات .

لو استخدمت الحجم السابق في الرش بال ULV فإن أخطار الانتثار تبدو متساوية أو أكبر قليلاً عن الرش التقليدى ، مما يتطلب إجراء عمليات المكافحة تحت الظروف المناسبة من العوامل الجوية مثل الرياح التى يجب أن تقل عن ٤ — ٥ أمتار/ثانية . وفي الحالات التى تكون فيها كثافة القطرة غير كافية للحصول على مكافحة جيدة كما في حالة المبيدات القطرية حيث نجد أن حجم القطرات يجب



ألا ينقص عن القيم الموضحة أعلاه ولكن يجب زيادة حجم الرش ، مما يؤدي إلى زيادة عدد القطرات في وحدة المساحة .

## Dispersal and Deposition

( ب ) : انتشار أو توزيع والمصاق القطرات

والآن وبعد العرض السابق فإن الصورة الموجودة في مكان المعاملة تتمثل في وجود سحابة من الجزيئات الصغيرة تتحرك بعيداً تحت الرياح Raining out لمسافة تتوقف على السرعة النهائية . لو تصورنا قطرة كبيرة ٢٥٠ ميكرون انفردت مباشرة على نبات قطن صغير لو أرز أو محصول رأسى ، ثم توجهت رأسياً للأسفل ، فإن القطرة تجد أن ٦٠٪ من الأرض تحت الرش مجرد أرض ، لذلك فإن فرصة سقوط هذه القطرة على الأرض أكبر كثيراً من سقوطها على سطح النبات . ومن جهة أخرى لو كانت القطرة متناهية في الدقة ٧٠ ميكرون مثلاً فإنها تحمل بالرياح وتقترب من النبات بزاوية ضيقة جداً ، وهنا تواجه القطرة كل المجموع الحضرى ، لذلك فإن فرصة سقوطها على النبات أكبر من الأرض . وحيث إن القطرات الكبيرة كلها تسقط رأسياً فإنها تتجمع على السطوح الأفقية والعكس صحيح . ومن المعروف أن معظم المحاصيل تتحير أهدافاً رأسية أكثر منها أفقية . والآن فإن القوتين اللتين تؤثران على القطرات الموجودة في الجو معروفة ، ويمكن قياسها وهما سرعة الرياح العرضية Cross Wind Velocity والسرعة النهائية . وهذه النقطة نظرية بحتة لأن القطرة يمكن أن تتجمع على أى عوائق رأسية عند مرورها في اتجاه الهدف ، أو تحيد عن طريقها بواسطة اللوامت الهوائية وتسقط بعيداً عن الهدف . والمعادلة التالية مناسبة جداً للقطرات ذات القطر حتى ١٠٠ ميكرون :

$$D = \frac{H \times U}{V}$$

حيث D هي نقطة الالتصاق بالتر تحت الرياح ورأسياً في اتجاه الهدف وتحت نقطة الانطلاق . أما الـ H فهي تمثل الارتفاع الذي حدث عنده الانطلاق بالمتر ، أما الـ U فهي تمثل سرعة الرياح بالمتر/ثانية ، والـ V تمثل السرعة النهائية للقطرة الموجودة معبراً عنها متر/ثانية . وعلى هذا الأساس لو أردنا تغطية عرض رش swath مقدره ٤٠ متر . وحجم القطرة ٧.٨. D يسوى ١٠٠ ميكرون فإن  $D = 40$  ،  $V = 27$  . وذلك لأن ١٠٠ ميكرون تمثل سرعة قطرة ٢٧ سم/ثانية ولذلك فإن  $H \times U = 10.8$  أو ١١ ، ومن هنا وضع الجدول والمعلقة الموضحة كما في جدول ( ٦ - ٤ ) .

ويكون معلوماً أن ناتج ضرب الـ  $H \times U$  يكون ثابتاً Constant ، ومن ثم فإن المشتغل بالرش يمكنه أن يضبط ارتفاع الطيران بسرعة الرياح لكي يجعل الـ D ثابتة لحد ما عند ٤٠ متر .

وجداول (٥-٦) قد يساعد في تقدير قيمة الـ V

وفي السودان عام ١٩٧٥ أوضح فريق شركة « سيبا - جايى » أن حجم القطرات الأقل من ٦٠ ميكرون التى تسقط فعلاً على الهدف وهو يفرقات دودة اللوز الأمريكية في حقول القطن

لا تخضع لهذه المعادلة  $X_m = \frac{H}{Zbi}$  من حيث  $H \times U$  لذلك اقترح هذا النموذج

جدول ( ٦ - ٤ ) : العلاقة بين سرعة الرياح وارتفاع الطيران .

ارتفاع الطيران بالمتر	سرعة الرياح ( متر/ثانية )
١١,٠	١
٥,٥	٢
٣,٦٦	٣
٢,٧٥	٤
٢,٢٠	٥
١,٨٣	٦
١,٥٧	٧
١,٣٧	٨
١,٢٢	٩
١,١٠	١٠

جدول ( ٦ - ٥ ) : العلاقة بين حجم القطرات والسرعة النهائية .

السرعة النهائية (سم/ثانية)	حجم القطرات بالميكرون
١,٢٠	٢٠
٤,٧٥	٤٠
١٠,٢٠	٦٠
١٧,٥٠	٨٠
٢٧,٠٠	١٠٠
٣٥,٥٠	١٢٠
٤٤,٥٠	١٤٠
٥٣,٦٠	١٦٠
٦٢,٥٠	١٨٠
٧٠,٠٠	٢٠٠
٩٤,٠٠	٢٥٠
١١٥,٠٠	٣٠٠
١٢٩,٠٠	٣٥٠
١٦٣,٠٠	٤٠٠

حيث  $H$  = ارتفاع انقراء القطرات .

$b = 0.77$  ثابت

$i$  = كثافة الدوامات والتي تتأثر بالرياح وثبات الظروف الجوية .

$x_m$  = أقصى مكان للاستقرار عند زاوية رياح مقدارها  $0.90$  .

والرقم الدقيق لـ (1) في الجو القريب من الأرض حوالي 1، وهذا النموذج يصلح في حالة القطرات الصغيرة ( الأقل من 50 ميكرون ) ، والتي تتأثر سرعتها النهائية كثيراً بواسطة الدوامات . ولقد وجد أنه للحصول على الالتصاق والاستقرار المطلوب ، فإن (H) عندما تقل يجب أن تقل (1) كذلك والعكس صحيح .

( جـ ) للمبيات الخاصة بـجهاز ULV

كما سبق انضح أن عمليات رش الـ ULV تتطلب رشاً دقيقاً جداً ( أى قطرات دقيقة جداً ) . ومن المعروف أن مساحة سطح القطرات الصغيرة تكون كبيرة بالنسبة للحجم ويمكن تحديد مساحة السطح بالملاقة الآتية :  $S = 4 \pi r^2$  وحجم القطرة تحدد بالـ  $V = \frac{4}{3} \pi r^3$  ومن هنا فإن النسبة

$$\frac{S}{V} = \frac{3}{r}$$

وهذه المعادلة توضح أنه كلما نقص قطر القطرة ازدادت النسبة  $\left(\frac{S}{V}\right)$  وهذا يوضح أن معدل تبخر قطرات الرش يزداد كلما صغرت القطرات . ومن ثم فإن المذيب المستخدم في تجهيزات الـ ULV يجب أن يكون معدل بخره بطيئاً أو قليلاً لأنه لو استخدم مذيب شديد التطاير في سواقل الـ ULV لكان معدل بخره من القطرات الصغيرة عالياً جداً . ومن ثم فإن القطرات الناتجة ستكون في حجم قطرات الأيروسول حيث تظل معلقة في الجو كما لو كانت مسحوق تعفير دقيق جداً لا يسقط . ولهذا يجب أن يستبد الماء تماماً من تجهيزات الـ ULV ، وكذلك فإن المذيب ذا البخر البطيء عامل مهم جداً في عملية التجزئة Atomization . والبخر يسبب نقصاً في درجة الحرارة ، وهذه مع بخر المذيب تسبب تكوين للملوثات على البشورى خاصة في حالة البشائر الدائرية .

ويبدو أن المشاكل المتعلقة بالمذيب غير موجودة في المبيات السائلة لأن المادة الفعالة يحتمل أن تستخدم بدون تخفيف ، ولو أن استخدام المواد غير المخففة محدود جداً لأن التغطية المتجانسة الكافية تتطلب كمية معينة من السائل . وفي معظم الأحيان تكون أكبر من كمية المادة النقية لأن متطلبات التغطية تتأثر بالعديد من العوامل ، مثل : طبيعة وحركة الآفة المراد مكافحتها ، وكثافة المجموع ، وكيفية عمل المبيد . وعلاوة على ذلك .. فإن العديد من المبيات السائلة تكون لزجة وهى تعتبر ميزة غير مرغوبة ، خاصة عندما تتطلب العملية تجزئة السائل إلى قطرات صغيرة جداً . أما في المبيات الصلبة فإن استخدام المبيات يكون ضرورياً والمذيب المناسب يتوفر فيه ما على :

١ - أن تكون له درجة تطاير بسيطة .

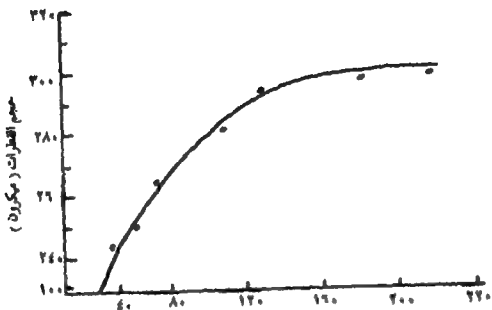
- ٢ - أن تكون له المقدرة على إذابة المبيد .  
 ٣ - أن يكون ذا لزوجة بسيطة .  
 ٤ - ألا يضر بالنبات المرشوش .  
 ٥ - يجب أن يقبل الخلط مع المبيدات .
- وجداول (٦ - ٦) يوضح مدى صعوبة الحصول على مذيب مناسب للرش بالـ (ULV) .  
 جدول (٦ - ٦) : العوامل المحددة لصلاحية المذيب في مستحضرات الرش المتأخر في العصر (ULV) .

المذيب	قوة الإذابة	التطاير	اللزوجة	التأثير على النبات
١ - الألدوكربونات البطورية ذات اللهبان المنخفض مثل الزباين والنافثا	جيد	مرتفع	منخفض	منخفض
٢ - الألدوكربونات البطورية ذات اللهبان العالي مثل Iranolin KEB	جيد	منخفض	منخفض	مرتفع
٣ - الألدوكربونات الأفيانية مثل الكيروسين	غير جيد	متوسط	منخفض	منخفض
٤ - الكحوليات ذات اللهبان المرتفع (توتالول)	متوسط	منخفض	مرتفع	مرتفع
٥ - الكيولات مثل السيكلوهكسان	جيد	مرتفع	منخفض	متوسط
٦ - مذيبات خاصة مثل زيت الصنوبر والبنزالين	جيد	منخفض	منخفض	مرتفع
٧ - زيت الخضروات مثل زيت القطن والمخروغ	غير جيد	منخفض	مرتفع	منخفض
٨ - ديليكواليرات والجليكول	متوسط	منخفض	منخفض	منخفض
٩ - للمذيب الموزونى للـ ULV	جيد	منخفض	منخفض	منخفض

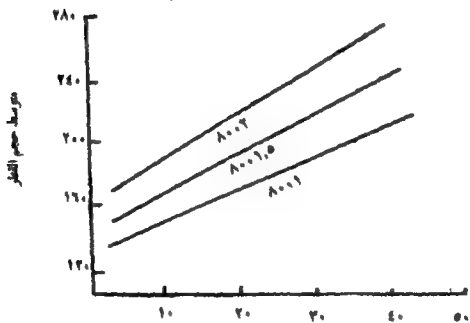
وفي تجربة مكافحة الجراد أشار Sayer إلى أن الدبليتين عندما استخدم مع المذيبات Dutrex-3 ، Dutrex 33 ، Dutrex 130 والـ Iranolin ، كانت هذه المذيبات جميعها قليلة التطاير وأعطت تغطية جيدة . وفي التجارب العملية اتضح أن الـ Dutrex-3 وحده سبب ضرراً بسيطاً لأوراق نباتات القطن ، ولكن عندما خلط مع مذيب منخفض له نفس درجة الضرر أحدث ضرراً ملحوظاً . وعند خلطه بمبيد الديميكرون ذى المقدرة على إحداث ضرر بسيط سبب حرق الأوراق تماماً ، وهذا يدل على أن بعض المذيبات عند خلطها تسبب أضراراً جسيمة عما لو استخدمت بمفردها . ومن المعروف أن التطاير والمزوجة من أهم العوامل المؤثرة على تجهيز مستحضرات الـ ULV وشكل (٦ - ١) يوضح أهمية الزوجة على حجم القطرات . وشكل (٦ - ٢) يوضح العلاقة بين اللزوجة والـ V<sub>md</sub> متوسط حجم القطر (Volume mean diameter) .

ويجب تحاشي حدوث تبلور للمبيد بعد تطاير المذيب على البشائر لذلك يجب مراعاة التطاير الخاص بالمذيب ودوره الهام والمحدد لكفاءة تجهيزات الـ ULV .

ولقد اختبرت مجموعة من المذيبات من حيث مدى صلاحيتها للرش بالـ ULV حيث اخذ في



شكل ( ٦ - ١ ) : العلاقة بين الزوجة وحجم القطرات .



شكل ( ٦ - ٢ ) : العلاقة بين الزوجة ومتوسط حجم القطرات .

الاعتبار معدل الفقد بعد ٧ ساعات والوقت الذى عنده يفقد أو يتبخر ٣٠٪ من المذيب .  
 جدول ( ٦ - ٧ ) : العلاقة بين نوع المذيب ومعدل فقد مستحضرات الرش التامهى فى الصفر (ULV) .

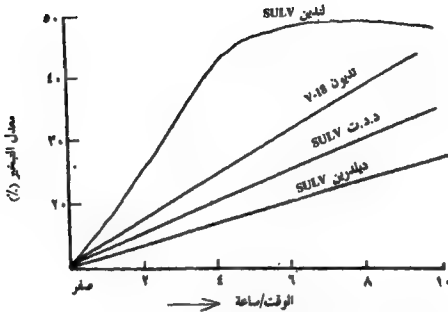
معدل الفقد بعد ٧ ساعات	الوقت الذى يفقد عنده ٣٠٪ من المذيب	
١٠٠	١٠ دقيقة	الأيزوبروبانول
١٠٠	٣٠ دقيقة	الزيلين
١٠٠	١ ساعة	السيكلوهكسانون
١٠٠	١ ساعة	المذيبات النافثينية
١٠٠	١ ساعة	اليسولف
١٠٠	١,٥ ساعة	ال White Spirit
٤٤	٢ ساعة	الكروسين
٥٥	٣ ساعة	الدايثل فورمايد
١٠	٩٤ ساعة	البولى بيوتين
٢	—	ايوانولين KEB

ومن جدول (٦-٧) يتضح أن المذيبات المستخدمة فى الرش التقليدى ، مثل : الزيلين والسيكلوهكسانون لا تقابل احتياجات مذيبات الـ ULV وكذلك الكروسين لارتفاع درجة تطايره . ولكن البولى بيوتين والايوانولين هى التى تفى بأهداف الـ ULV نظراً لمعدل تبخرهم البسيط والبطيء .  
 وشكل (٦-٣) يوضح ذلك .

## Incremental spraying

## ٢ - الرش المضطرب فى الزيادة

يعتبر هذا الاصطلاح أكثر ملاءمة من الـ ULV المنحرف drift حيث إن الجرعات السامة تتراكم على الهدف مع كل طلعة رش . وعلى سبيل المثال فإن الطائرة عندما تطير بحيث تغطى اتساع رش ٣٠ متر ، فذلك يعنى أن المسافة فى الهواء بين مرور الطائرة ليست هى المسافة التى تغطى على الأرض . ونظراً لخلط القطرات بالدوامات الهوائية ، ولوجود القطرات الصغيرة ذات المدى الذى يسمح بالانحراف على الهدف D فإن المسافة التى تغطى تكون ثلاثة أمثال المسافة بين الطلعات أى تكون ٩٠ متر . لذلك فإن عرض الرش ٣٠ متر يستقبل فقط ثلث الجرعة بمرور الطائرة مرة واحدة . وبعبارة أخرى يتداخل عرض الرش مع عرضين آخرين بعد كل طلعة ، لذلك فإنه فى



شكل ( ٣ - ٦ ) : العلاقة بين الوقت بعد المعاملة ومعدل البقيّة

الـ ULV يكون اتساع الرش غير محدد كما في الرش التقليدي . وعليه .. فإن حامل العلامات ( الأعلام ) وظيفتهم فقط هي لإرشاد الطيار حيث إن اتساع الرش يكون ٣ أمثال المسافة بين الأعلام . لذلك فإن أى سطح يكون عنده ٣ فرص لاستقبال المادة الكيميائية ، مما يؤدي إلى حدوث تجمّات في التوزيع وحسن التساقط . أما في الرش التقليدي فإنها لم يضرب السطح نتيجة لمرور الطائرة مرة واحدة فلن تكون هناك فرصة لاستقبال السطح لأى كمية أخرى من المبيد في الطلعة الأخرى لأنه في هذه الطريقة لا يكون هناك انحراف أو تحريك جانبي للقطرات بدرجة كبيرة . لذلك فإنه عند تقييم طريقة الرش ULV أو الطريقة التقليدية يجب ألا ترفع الأوراق الحساسة أو الشرائع الزجاجية بعد مشوار واحد فقط من الطائرة . ولكن للتأكد من أن جميع القطرات قد تم استقبالها على الأوراق الحساسة يجب أن تجمع بعد ٤ طلعات على الأقل . وفي العادة فإن أى ورقة أو سطح يوضع على الأرض يجمع فقط القطرات التي لم تصادف الهدف فيما عدا مبيدات الحشائش التي تستخدم قبل الانبات .

إن أحسن طريقة لملاحظة رواسب الرش تتم بإضافة صبغة الفلوروسنت لمادة الرش ، وتحدد مكانها في الظلام أثناء الليل أو في حجرة مظلمة . أما تنظيف الرش يمكن تحليدها بواسطة الكشف بلمبة الأشعة فوق البنفسجية . ويجب أن يكون الورق الحساس الذي يوضع على الهدف مسواً في مساحة السطح للهدف .

ومن أحسن الأمثلة على سلوك واستقرار القطرات هو لعبة الأطفال المكونة من زجاجة بها صابون

سائل وخيط ، إذ تسلك الفقايع نفس سلوك القطرة ذات ١٠٠ ميكرون . ولكن معلوماً أن العبرة هي الكفاءة البيولوجية الناتجة ( التأثير على الحشرات ) وليس عدد القطرات التي جمعت على الأسطح الصناعية . حيث إن كثافة توزيع القطرات يجب ألا تقل عن ١٠ قطرات لكل سنتيمتر مربع ، وهذا يتوقف على الطبيعة الكيميائية للقطرة وطريقة تأثيرها ونوع الآفة . وتختلف كثافة القطرات من قمة النبات إلى القاع وكذا في الاتجاه ، أو الجانب المواجه للرياح (أعلى) ، أو تحت الرياح ومن السطح العلوى عن السطح السفلى . وفي الرش التقليدى فإن الفرق بين التساقط على السطح العلوى بالمقارنة بالسطح السفلى يكون مساوياً للنسبة ١٠ : ١ بينا هذا الفرق لا يكون بهذه الضخامة في ULV .

### رابعاً : الخواص الطبيعية مخلفات الرش بال ULV على الأهداف الحيوية

في الرش التقليدى فإن سائل الرش يتخلى على كمية كبيرة من الماء ، حيث تنتشر وتذوب فيها المادة المستحلبة والمادة الناشرة والمبللة . وفي النهاية فإن المبيد يكون موجوداً كوسط منتشر دقيق ، أى وسط صلب في حالة المساحيق القابلة للبلل أو في صورة وسط سائل في حالة المستحلبات أو المحاليل . أما في الـ ULV فإن سائل الرش يوجد بها المبيد في صورة محلول حقيقى عملاً في زيت أو يرش المبيد في بعض الأحيان كما هو . وبما لا شك فيه أن هذه الاختلافات في صور المبيد تؤدي بالتالى إلى تأثيرات على سلوك قطرات الرش على الهدف البيولوجى . ومن ثم فإن الخواص الطبيعية للمبيد في مخلفات الرش تتأثر بشدة . وبعد تساقط قطرة الرش على الورقة يفترض أن تأخذ القطرة شكل معين عند انتشارها على سطح الورقة . ففى الرش التقليدى . فإن سائل الرش من حيث إنتشاره يتوقف على صفات وطبيعة الورقة نفسها . ففى حالة الأوراق الماتية تنتشر القطرة على صورة فيلم رقيق ، بينما تأخذ القطرة شكلاً كروياً Spherical على الأوراق الزيتية . وبالتطبع يحدد درجة انتشار القطرة على الورقة بواسطة زاوية التماس Contact angle وهى الزاوية التى تقع بين السطح الصلب ومماس القطرة كما في شكل (٦-٤)



شكل (٦ - ٤) : العلاقة بين زاوية التماس وانتشار المبيد على السطح .

وبالتطبع فإن انتشار الزيت على أسطح الأوراق الناعمة يكون أحسن من انتشار المحاليل المائية . جدول (٦-٨) يؤكد هذه الحقيقة :

وهذا الجدول يوضح أهمية مستحضر المبيد على زاوية التماس ، وبالتالى انتشار المركب على سطح الأوراق المعاملة فأملح الأمين ٧ تحتوى محاليلها على مواد سطحية ، وبالتالى فإن زاوية تماسها



مرتفعة . أما المستحلب فيحتوى على مواد ذات نشاط سطحى تقلل من زاوية التماس لجذ ما بيننا  
 مستحضرات الـ ULV الخاصة كونت فليماً رقيقاً مع الانتشار بزاوية تماس صفر  
 ولقد درس تأثير صورة المركب على ثباته على الأوراق المعاملة بالملاثيون . ويتضح من جدول  
 ( ٦ - ٩ ) أن الـ ULV أكثر ثباتاً من المحاليل الزيتية والمستحلبات المائية .  
 جدول ( ٦ - ٨ ) أهمية مستحضر الميـد وتأثيره على زاوية التماس .

زاوية التماس		المركب والتحضير
2,4-D	2,4,5-T	
١٠٤	١٠٩	مستحلب البيوتيل إستر
١٤٨	١٤٥	محلول أملاح الأمين
صفر	صفر	مستحضر ULV Special للبيوتيل إستر

جدول ( ٦ - ٩ ) : تأثير فترة ما بعد المعاملة على مخلفات مستحضرات الملاثيون على نباتات اللوبيا .

مخلفات الملاثيون ( ميكروجرام/سم <sup>٢</sup> ) على أوراق اللوبيا			الوقت بعد المعاملة
ULV	محلول زئبقى	مستحلب مائى	
٦,٢	٥,٢	٤,٥	١ - ٢ ساعة
٤,٠	٢,٩	٢,١	يومان
٢,٦	٠,٦	٠,٥	٤ أيام
١,٢	٠,٠٨	٠,٠	٨ أيام
٠,٦	٠,٠		١٢ يوماً
٠,٣			١٦ يوماً

كما ثبت شدة فعالية الـ ULV عن الصور الأخرى كما فى جدول ( ٦ - ١٠ ) .

خامساً : التعليمات التنفيذية للرش بالطائرات فى مصر

أصدرت الإدارة العامة لشئون الجراد والطيوان الزراعى بوزارة الزراعة المصرية مجموعة من  
 التعليمات التنفيذية للمديرىات الزراعة حتى يتسنى اتباعها لتنفيذ أعمال الرش بالطائرات بالطريقة  
 الصحيحة . وأهم هذه التعليمات ما على :

جدول ( ٦ - ١٠ ) : الفعالية النسبية لمصطبرات اليد المخططة ضد انخفاض البقول المكسيكية .

٢٠ موت على حشرة انخفاض البقول المكسيكية			
الفترة بعد المعاملة ( يوم )	UFLV	محلول زيتي	مستحلب مائي
١	٨٢	٨٥	٨٥
٣	٩٢	٧٤	٥٢
٤	٩٠	٥٠	٤٠
٦	٧٣	٣٥	١٥
٩	١٠٠	صفر	صفر
١٤	١٠٠	-	-
٢٢	٩٥	-	-

#### ( أ ) المساحات الصالحة للزراعة بالطائرات

١ - يجب ألا تقل التجميعات القطنية التي تعمل فيها الطائرات الثابتة الجناح عن ٢٠ فداناً غالية من العوائق . ونؤكد هنا على أهمية العمل بمجدية على إزالة الأشجار والعوائق التي تتخلل التجميعات القطنية وتعوق عملية الرش تنفيلاً للقرار الوزاري رقم ٤٧ لسنة ١٩٧٢ قانوني .

٢ - استبعاد المساحات التي تجلور أسلاك الكهرباء ذات الضغط العالي في حدود ١٠٠ متر إذا كان امتدادها مستقيماً ، و ٢٠٠ متر إذا كان امتدادها متعرجاً لسلامة الطائرة والطيار .

٣ - استبعاد المساحات القطنية الداخلة في كردون القرى والمزب ، وتلك المجاورة للمناحل الواقعة في حدود ١٥٠ متر منها - وكذلك المساحات التي تتخللها العوائق ( الأشجار - أبراج الحمام - أبراج الكهرباء - الأسلاك التليفونية .. إلخ ) .

٤ - استبعاد المساحات القطنية بالقرى التي تبلغ حمولتها من النحل ١٠٠٠ خلية أفريقية ، أو ٥٠٠٠ خلية بلدى على أن يجري رش المساحات المستعدة بالآلات الزراعية في نفس يوم الرش بالطائرة أو اليوم التالي على الأكثر ، حتى لا تكون بؤراً للإصابة ، وتعمل على شدة الإصابة في الجيل التالي .

## ( ب ) الإعداد اللازم لعمليات الرش الجوي

### ١ - إعداد وتجهيز مهابط الرش :

يراعى تنفيذ تعليمات الإدارة العامة لشئون الجراد والطيوان الزراعى لإعداد مهابط الرش طبقاً للعقود المبرمة مع الشركات العاملة ، وإعداد المهبط الرئيسى فى الوقت المناسب لاستقبال الطائرات .

ونود أن نشير هنا إلى أهمية اختيار مواقع مهابط الطائرات ، بحيث يخدم كل مهبط المساحات القطنية فى دائرة نصف قطرها ١٠ كم . ونظراً للصعوبات التى تواجه مديريات الزراعة فى الحصول على الأماكن المناسبة لأى سبب ، فقد أرسلت الإدارة إلى مديريات الزراعة قوى الشئون القانونية بإمكانية الاستيلاء على مثل هذه الأماكن طوال مدة العمل كمنفعة عامة ، وبالإيجار المناسب ، وذلك بقرار استيلاء من السيد المحافظ ، وبناء على طلب مديرية الزراعة . ولما كانت المساحات التى ترش على بعد أكثر من ١٠ كم من المهبط تحمل بمصاريف إضافية وتشكل عبئاً بالعملة الصعبة على مصاريف الرش ، فإنه يجب على مديريات الزراعة رش مثل هذه المساحات بالآلات الأرضية .

### ٢ - إعداد وتجهيز الخراطم المساحية :

وتنوه هنا إلى أن معظم أعطاء الرش الجوى ترجع إلى عدم الدقة فى إعداد الخراطم المساحية التى تسلم للطيوان للعمل بمقتضاها . ومن ناحية أخرى .. فإن الشركات ترفض التعويض عن الحوادث والتلفيات الناجمة عن أعطاء هذه الخراطم ، أو عدم توضيح العوائق ( أسلاك الضغط العالى - أسلاك التليفونات .. إلخ ) .

— طبيعة التجمعات وأشكالها ومساحتها ، مع مراعاة نسب التجمعات لبعضها عند الرسم .

— توضيح العوائق الموجودة ، مثل : أسلاك التليفونات ، وخطوط كهرباء الضغط العالى وأبراجها .. إلخ ، حتى يتفادها الطيوان ، منعاً لوقوع الحوادث ، وحفاظاً على سلامته .

— توضيح الأماكن المنوع رشها ، مثل : الناحل ، وأبراج الحمام ، والعزب ... إلخ .

## ( جـ ) الجهاز الوظيفى الخاص بأعمال الطيوان الزراعى بالمحافظات

### ١ - يختص قسم الطيوان الزراعى بالآتى

- الإشراف وتنفيذ التعليمات الخاصة بالرش بالطائرات .
- اختيار المهابط ، والإشراف على إعدادها للاستعمال فى الوقت المناسب .

- توقيع التجميعات القطنية على خرائط المراكز توقيعاً صحيحاً .
- إصدار أوامر التشغيل للبدء في الرش ووفقاً لأوامر المسؤولين بالمديرية .
- تنفيذ بنود التعاقد التي تخص المديرية .
- متابعة مدى التزام الشركات القائمة بالمعهد على تنفيذ بنود التعاقد .
- إعداد شهادات الأداء قبل اعتمادها من جهات الاختصاص ، وإرسالها إلى الإدارة العامة لشؤون الجراد والطيران الزراعي فور اعتمادها .
- الاشتراك في معانة الحوادث ومخالفات الرش - وتذليل الصعوبات التي تواجه أعمال الرش الجوي .
- التأمين على العمال المحليين التابعين للشركات بإحدى شركات التأمين المصرية ، وعلى حسابها الخاص ، والتأكد من قيام الشركات بتوفير الملابس الواقية من المبيدات لعمال الخلط في المهبط قبل بداية العمل .
- ترتيب سرعة نقل المصابين بحوادث التسمم أو حوادث أخرى للعاملين في المهبط مع تفتيش الزراعة .

#### ٢ - لجنة الإشراف على المهبط :

- تشكل وفقاً للتعليمات التنفيذية للطيران الزراعي . وأهم مسؤوليات هذه اللجنة :
- (أ) ضمان وصول الجرعة المقررة للفدان ، لهذا تجب مراعاة الآتي :
- فحص المبيدات الواردة للمهبط مع تخزينها بعيداً عن أشعة الشمس .
  - مراقبة عملية الخلط ، والتأكد من ضخ محلول الرش إلى حزان الطائرة بالمجم المقرر للطلعة الواحدة .
  - فحص البشايير ، والتأكد من عدم وجود بشايير مسلوذة ، واختيار معدل تصرف المحلول من البشايير ، مع التنبيه على الميكانيكي بتنظيف البشايير كل طلعتين أو ثلاث على الأكثر .
- (ب) تنظيم العمل لحسن الأداء والمتابعة :

- إعداد خط سير العمل اليومي للطائرة بالاشتراك مع الطيار في اليوم السابق للرش ، على أن تحدد تجميعات كل طلعة على حدة ، ويرقم عدد الطلعات بمعرفة الطيار ، بحيث يكون عدد الطلعات اليومية للطائرة يغطي أداؤها اليومي وأكثر ، مع ضرورة توقيع خط السير من الطيار ، حتى إذا خالف خط السير يمكن للوزارة توقيع الفرامة المقررة في العقد . ويبلغ خط السير إلى مفتش الزراعة بالمركز ، ووكيل المكافحة ، وضابط الاتصال ، ولجنة الرقابة الأرضية ، وكلنا مندوب التحالة لحماية التحل حسب التعليمات ، ومفتش بيطري المنطقة لانتخاب الاحتياطات الوقائية اللازمة .

— تلقى ملاحظات الرقابة الأرضية أولاً بأول ، واختلر الطيار بها للعمل على تلافيا . ويتوقف هذا على كفاءة ضابط الاتصال ، مما يحتم توفير انتقال له ( موتوسيكل ) .

— إيقاف الرش إذا زادت سرعة الريح عن ١٣ كم/ساعة ، أو قلت نسبة الرطوبة النسبية عن ٥٠٪ ، أو زادت درجة الحرارة عن ٣٥ م° . ويستل على ذلك بأجهزة القياس المختلفة . ويمكن الرجوع للطيار لمعرفة سرعة الريح إذا لم تتوفر أجهزة القياس الخاصة بها .

— استلام تقرير يومي من الطيار موضحاً به المساحة التي تم رشها ، والمساحات التي تملن رشها ، ومطابقة هذا التقرير على تقرير الرقابة الأرضية ، علماً بأنه في حالة وجود مخالفات في عملية الرش طبقاً لتقرير الرقابة الأرضية بأنه يتحتم تبليغها كتابةً إلى رئيس الطيارين خلال ٤٨ ساعة من عملية الرش ، حيث إنه لن ينظر إليها بعد انقضاء هذه المدة طبقاً للعقد .

— اتخاذ إجراءات رش المساحات التي تملن رشها بالطيار بالوسائل الأرضية في نفس اليوم أو اليوم التالي على الأكثر .

( جـ ) لجنة المراقبة الأرضية :

وتشكل حسب التعليمات التنفيذية للطيران الزراعي . وأهم مسؤوليات هذه اللجنة الآتي :

- ١ — متابعة كفاءة عمليات الرش ، ولهذا يجب أن تراعى هذه اللجنة الآتي :
  - التأكد من وضع الأعلام في المناطق التي سترش بعرض بحر الرش التي تبلغ به المديرية على ضلعين متعامدين من التجميعة على شكل حرف L ، ويوضع العلم من البداية على بعد يعادل نصف عرض بحر الرش والأعلام التالية على أبعاد عرض بحر الرش الفعل ، على أن تتزع هذه الأعلام عقب الرش مباشرة ، حتى لا يقع الطيار في خطأ تكرار رشها مرة أخرى .
  - التأكد من ارتفاع الطائرة أثناء الرش ، والذي يجب ألا يقل عن مترين ولا يزيد عن ٣ أمتار بين حامل البشاور وسطح النباتات .
  - إخطار رئيس المهبط بأية ملاحظات عن عملية الرش للعمل على تلافيا مع الطيار .
  - إعداد تقرير يومي عن الرش طبقاً للنموذج المعد لذلك ، على أن يبلغ هذا التقرير إلى رئيس المهبط ، حتى يمكن مطابقته على تقرير الطيار ، وبالتالي التبليغ عن أية

- مخالفات في المدة المحدودة ، ووفقاً لما سبق الإشارة إليه مع إعداد بيان بالمساحات التي تعذر رشها في كل تجميعة ، وعمل ترتيب رش هذه المساحات بالآلات الأرضية في نفس اليوم أو اليوم التالي على الأكثر .
- التأكد من ملازمة سرعة الريح ، وإخطار لجنة المهبط لإيقاف الرش إذا زادت سرعة الريح عن ١٣ كم/ساعة .
- وضع أعلام مميزة على حدود المراكز والمخاضات ، حتى يتعرف الطيار على حدود مناطق العمل .

## ٢ — تنفيذ الاحتياطات الوقائية لسلامة الإنسان والحيوان :

- التنبيه مسبقاً ، مع التأكد من عدم تواجد الأولاد أو الزوار أو الحيوانات في الحقول التي ترش ، وعدم تغذية المواشي على النباتات والحشائش المرشوشة لمدة ثلاثة أسابيع على الأقل .
- توعية الأهالي بعدم التعرض للطائرات أثناء الرش بالقذف بالطوب حفاظاً على سلامة الطائرات والطيارين ، ولتحمل الدولة تعويضات الشركات على التلغيات التي تنجم من ذلك .
- وضع إعلام ذات لون أحمر على المناحل وأبراج الحمام والأماكن الممنوع رشها ، حتى يتفادها الطيار .

## الصعوبات التي تواجه الاستخدام الأمثل للرش الجوي

أثبتت الدراسات التطبيقية في مجال استخدام الرش الجوي أن هناك ثلاثة عوامل رئيسية تؤثر على نتائج مكافحة الآفات الزراعية ، وهي :

- ١ — اختيار المبيد المناسب .
- ٢ — الاستخدام السليم لهذا المبيد .
- ٣ — تحديد التوقيت الأمثل لإجراء عملية المكافحة .

ولقد لوحظ في السنوات الماضية أن هناك العديد من المبيدات ذات درجة عالية من الفاعلية ليونومية ، لكن سرعان ما تتدهور فاعليتها في القضاء على الآفات ، وذلك يرجع لعدة أسباب ماصة بقصور الاستخدام الأمثل لرش المبيدات بالطائرات ، وهي :

- ١ — كثرة العواصف المنتشرة بشكل متزايد وعشوائى في الحقول ، ابتداء من ( أسلاك الضغط العالي والمتوسط ) والأشجار العالية — التخيل وبعض المباني المجاورة للحقول .
- ٢ — صغر حجم التجميعات المراد رشها ، ويرجع ذلك لصغر الحيازات ، وعدم الالتزام بالدورة الزراعية ، حيث ينص عقد وزارة الزراعة مع جميع الشركات العاملة بالرش

نظرياً ، على ألا تقل المساحة المراد رشها عن ٢٠ فداناً ، حيث إن متوسط سرعة تشغيل الطائرات ثابتة الجناح العاملة في رش القطن يتراوح من ١٤٠ — ١٦٠ كم/ساعة . وهناك صعوبات في تطبيق هذا البند في العقد ، حيث يتم عملياً رش تجمعات تصل إلى ٥ أفدنة ، مما يسبب عدم انتظام توزيع القطرات توزيعاً متجانساً ومنظماً ، بل وانحراف معظم المبيدات نحو محاصيل أخرى ، مما يعرض البيئة لأخطار التلوث بالمبيدات .

٣ — عدم تقيد الطيار بالارتفاع المحدد للرش ، وهو ٣ م نتيجة الظروف الصعبة المشار إليها في البندين ١ ، ٢ ، مما ينعكس أيضاً على كفاءة عملية المكافحة ، وكفاءة توزيع القطرات .

٤ — نتيجة لعقبات متنوعة تمر بها كل من شركة الطيران ومديرية الزراعة في التنفيذ على

سبيل المثال :

(أ) عدم توفر وقود .

(ب) عدم توافر مبيدات لسبب أو آخر .

(ج) كثرة سرعة الرياح عن المعدل المطلوب .

(د) دخول مناسبات ( أعياد — إجازات ) .

(هـ) تأخير ترخيص الطيارين بالطيران ، خاصة في الرشة الأولى .

لكل هذه الأسباب تعمل الشركة بالاتفاق مع مديرية الزراعة على ضغط برنامج الرش ، حتى ينتهي في فترة الـ ١٢ يوماً المحددة بالعقد ، وذلك على حساب عمل الطائرات والطيارين بعدد ساعات أكثر من المحدد كحليقات الطيران المدلى وهي ٤ ساعات/ يوم رش للطيار بطائرة تحمل مواد كيميائية سامة ، حيث إن زيادة ساعات العمل عن ذلك تعتبر إجهاداً واقماً على الطيار من الممكن أن يؤثر على سلامته ، وسلامة الطائرة ، وسلامة عملية المكافحة نفسها ، حيث يدخل الطيار في ساعات عمل تكون درجة الحرارة فيها أكثر من ٥٣°م ، مع انتشار تيارات الحمل الصاعدة من التربة والتي تعمل على ارتفاع الضغط البخارى للمقطرات ، فتقل أحجامها وأعدادها اللازمة للإبادة ، ولا يصل في بعض الأحيان من غطاء الرش بالذات في الوجه القليل إلا نسبة ١٠٪ فقط على النباتات ، والباقي فاقد بالانحراف والتبخير .

٥ — عدم وضع الأعلام لتحديد عرض بحر الرش الفعال Effective swath width وإذا وضعت توضع على مسافات مخالفة للعرض المتفق عليه في المعايير ، ويكون من نتيجة ذلك تضليل الطيار ، وعدم تحديد المنطقة بين كل حجرة وأخرى ، مما يتسبب عنه ترك أشرطة من

الحقول لا يصل إليها رش ، أو تصل إليها جرعت أقل من ممتة ، وتكون يؤر إصابة  
لدينان اللوز ودينان ورق القطن ، أو وجود أشرطة مرشوشة مرتين Over dose قد تسبب  
حرقاً للنباتات وخسارة للمبيدات .

٦ — عدم تدريب رجال الرقابة الأرضية على الحكم السليم والعمل على كفاءة عملية الرش ،  
حيث تقتصر على الرؤية العينية للرش ، وكثيراً ما تخطئ .

٧ — أحياناً تضاف الأسمدة إلى المبيدات المراد رشها في طلعة واحدة ، وأحياناً يحدث تفاعل  
بينهما يؤدي إلى انخفاض كفاءة كل من السماد والمبيدات معاً ، حيث تتكون المخاليات  
والأسمدة الورقية من مواد معدنية ، ويسبب خلطها مع المبيد في ظروف الحرارة العالية  
انسداداً في القنوات المؤدية لأجهزة التجزئة نتيجة رواسب أو تفاعلات حدثت بين  
المركبات تعمل على تغير الضغط ، وتسبب أعطالاً في طلعية ضخ المحلول ، وتعوق تنفيذ  
البرنامج على أكمل وجه .

٨ — لا يجب استخدام مبيدات قابلة للبلل تحت نظام البشايير الهيدروليكية ، حيث إن أقطار  
فوهات البشايير العاملة بذلك النظام تصل إلى ٠,٢ — ٠,٨ ملليمتر ، فتؤدي إلى حدوث  
انسداد وتعطيل في تجزئة السائل . وفي حالة استخدام المبيدات تحت هذه الصور  
تستخدم البشايير الدورانية ، أى التى تعمل بالقوة الطاردة المركزية ، مثل :  
(AU—3000) ، (AU—3000) ، Mini Spin ، حيث لا تتأثر تلك الأجهزة بالمعلقات .

٩ — يتجه العالم الآن إلى الاقتصاد في حجم الرش ، حيث يوفر في تكاليف رش القدان ، ويقلل  
من جهد العاملين ، ويرفع من معدلات إنتاجية الطائرات ، ويوفر في أعبادها . ويمكن  
التزول بحجم الرش في القطن من ١٠ لتر/ فدان إلى ٥ لتر/فدان ، بشرط تطبيق المبيدات  
في صورة مستحلبات تحت نظام البشايير الهيدروليكية الشائعة ، دون إضافة أسمدة ورقية .

١٠ — تعرض شغالات غزل العسل عند تجمعها لجميع الرحيق من أزهار القطن ونفوق بعض  
المواشى نتيجة التغذية على نباتات ملوثة بالمبيدات ، أو نتيجة للتعرض المباشر لقطرات  
الرش .

١١ — علم وجود معمل لتكنولوجيا الرش الجوى يواكب حركة تكنولوجيا الرش في العالم ،  
ويتابع آخر تطورات وتصميم وحلات التجزئة ( البشايير ) ، حيث إنها العامل المؤثر في  
كفاءة عملية المكافحة . كما لا توجد كوادر مؤهلة على مستوى الجمهورية لتأهية وتقييم  
كفاءة الرش ، والكشف النورى على وحدات التجزئة بأسلوب علمى .



## القسم الثاني

التخصص والعلاقة بين التركيب الكيميائي والفاعلية

الفصل الأول : الأهمية الاستراتيجية لتخليق وتوفير ميبدات كيميائية متخصصة .

الفصل الثاني : العلاقة بين التركيب الكيميائي والتأثير البيولوجي ضد الآفات .



# الفصل الأول

الأهمية الاستراتيجية لتخليق وتوفير  
مبيدات كيميائية متخصصة

أولاً : مقدمة .

ثانياً : أساسيات الفعل المتخصص للمبيدات الحشرية .



# الفصل الأول

## الأهمية الاستراتيجية لتخليق وتوفير مبيدات كيميائية متخصصة

### أولاً : مقدمة

تناولنا في الباب الأول الأهمية الاقتصادية لمبيدات الآفات الكيميائية . وتم التويه بإيجاز عن الصعوبات التي تواجه الكشف عن أى مبيد جديد من حيث ضآلة واحتمالات النجاح ( ١ : ٥٠٠,٠٠٠ ) ، وطول المدة ( ١٠ سنوات على الأقل ) ، وطبيعة الاستئثار المحفوف بالمخاطر ، والتكلفة ( ٣٠ مليون دولار لكل مركب ) ، وصعوبة الاختبارات التوكسيكولوجية على الكائنات الراقية ( إنسان - حيوان - طيور - أسماك .. إلخ ) ، وازدياد القيود على اختيار نوعيات معينة من الكيميائيةات تحقق الفائدة بأقل ضرر ممكن على البيئة . وفي النهاية يجب عدم إغفال ماقد يتعرض له المركب الجديد بعد هذه الخطوات الشاقة والمضنية في ظروف غير عادية ( تكوين سلالات مقلومة من الآفات - حدوث تأثيرات سامة على الإنسان أو الحيوان .. وغيرها ، وكذلك الكشف عن إحداثه للأورام السرطانية أو غيرها من التأثيرات الجانبية الضارة غير المرغوبة ) . وكما سبق التأكيد .. فإن المكافحة الناجحة للآفات المستهدفة تتطلب اختيار المادة المناسبة بالتركيز المناسب في التوقيت المناسب بالطريقة المناسبة على الآفة المستهدفة ، وهذا يمثل أكبر التحديات في هذا السبيل ، فالمشكلة في مصر وغيرها من الدول النامية تتمثل في سوء التطبيق بدرجة أكبر مما يتسبب عنه عدم اختيار المبيد المناسب . وفي هذا المقام لا يجب أن ننفل العامل الاقتصادى وأهميته في تحديد مدى نجاح المبيد الجديد . وهذا هو التحدى الأكبر للعاملين في مجال تخليق وتطوير واستخدام المبيدات الكيميائية .

وهناك العديد من العوامل غير المحسوبة أو الخارجية تلعب دوراً كبيراً في حساب اقتصاديات مكافحة الآفات ، وعلى سبيل المثال لا الحصر تكاليف استخدام المبيدات ( التطبيق ) ، وكذلك الآثار الجانبية الضارة ، سواء الحادة أم المزمنة للإنسان وغيره من الكائنات الحية ، والإخلال بالتوازن البيولوجى الطبيعى ، وهذه لانضاف لتكلفة المبيد بصورة مباشرة . وحتى وقت قريب لم تكن هذه

الاعتبارات أهمية ، حيث كانت المعلومات المتوفرة على التأثيرات الضارة للمبيدات غير كافية نتيجة للمعايير التي كانت سائدة في ذلك الوقت ، أو كرد فعل مباشر لفلسفة القضاء على الآفات ، دون الاهتمام بأية نواح أخرى عند اتخاذ قرار البدء في تخليق مركب جديد أو تطويره وتسويقه في مختلف بلاد العالم . ومن هنا المطلق تحدثت مواصفات المادة الكيميائية التي يمكن أن تحقق نجاحاً في عالم مكافحة الآفات على أساس شدة الفعالية ، وتعدد مجالات الاستخدام ، ورخص التكلفة ، والاثبات المناسب . وفي كثير من الأحيان يحتفظ بمركبات ذات درجة تخصص وكفاءة عالية في الأرشفة لأسباب تتعلق باقتصاديات التكلفة وضيق مجالات الاستخدام . ويمكن الاستدلال على أهمية هذه الأولويات بوضوح بإلقاء نظرة سريعة على مواصفات المبيدات الحشرية الأكثر انتشاراً واستعمالاً في الوقت الحالي . وفي الجدول رقم ( ١ - ١ ) دوت أسماء وبعض صفات ١٨ مبيداً حشرياً تم إنتاجهم في الولايات المتحدة الأمريكية بكميات كبيرة جداً وصلت إلى ٢ مليون رطل عام ١٩٧١ ( Johnson عام ١٩٧٢ ) . والمعايير الموجودة في الجدول تتضمن الجرعة النصفية القاتلة ج ق ٥٠ عن طريق الفم أو الجلد للفئران كمثال للتدبيات ، بما فيها الإنسان ، وكذلك دليل مجابهة الآفات الذي وضعه العالم الكبير ( Metcalf عام ١٩٧٢ ) كمعيار للسمية على الكائنات غير المستهدفة مثل : الأسماك ، والطيور ، وغسل العسل ، وغيرها ، وكذلك الثبات في البيئة ( نصف فترة الحياة ) ، والسمية على الثدييات . وهذا الدليل المعروف بالاسم « دليل مجابهة الآفات Pest Management index » له ثلاث درجات تتراوح بين الرقم ٣ ( الأكثر ملاءمة ) ، والرقم ١٥ ( الأقل ملاءمة ) . وأية محاولة لتقسيم المركبات وتحديد أيهما يسبب خطورة ، وأيها لا يحدث الضرر على هذا المعيار تعتبر غير دقيقة حيث إن الخطر يختلف تبعاً لطبيعة الاستخدام ، ومن ثم وضعت معايير أخرى للتقسيم أكثر قبولاً ، كما هو موضح في جدول رقم ( ١ - ٢ ) . وبنيت الدرجات الأربع لأخطار التسمم والضرر على أساس المستويات التي أقرتها وكالة حماية البيئة الأمريكية ، ونص عليها القانون الفيدرالي لحماية البيئة من أخطار المبيدات عام ١٩٧٣ .

ومن جدول ( ١ - ١ ) يتضح أن ٣٩٪ من المركبات الشائعة تعتبر عالية أو ذات خطورة نسبية على أساس معيار السمية عن طريق الفم ، بينما كان ٢٨٪ من المركبات مأمون الاستعمال بدرجة كبيرة ، ووصلت النسب عن طريق ملامسة المبيد للجلد ٣٤٪ ذات خطورة وتحدث أضراراً ، و٢٢٪ مأمونة الاستعمال جداً . وعلى الأقل فإن ٤٠٪ من المركبات ذات صفات تحول دون اشتراكها في برامج مجابهة الآفات من وجهة النظر العملية . ومن سوء الطالع أن هناك نقصاً كبيراً في مجال سمية هذه المبيدات للحشرات النافعة . وهناك من يقول إن المركبات الموجودة في جدول « جونسون - ١٩٧٢ » هي مركبات قديمة وجدت فرصتها الكبيرة في التسويق قبل أن توضع معايير التأثير على الكائنات غير المستهدفة ، ولابد من إحلالها بوسائل أكثر كفاءة . وهذا الأمر يجانبه الصواب ، حيث بلغت نسبة المواد الضارة في المتوسط إلى ٣٠٪ في السنوات الثلاثين الأخيرة ، وتعني نسبة الـ ٤٠٪ ( مركبات خطورة ) أن المركبات العالية السمية شديدة الضرر فرصتها أكبر في مجال مكافحة

جنول ( ١ - ١ ) : الصفات التوكسيكولوجية للمبيدات الحشرية ذات الإنتاج العالي في أمريكا ١٩٧١ .

الجرعة النصفية القاتلة ملجم/كجم على الفئران			
المركب			
عن طريق الفم *	عن طريق الجلد =	دليل مجابهة الآفات +	
٥٥	٩٨	١٣,٠	ألدرين
١٨ - ١٠	٢٢٠	١٠,٠	أزينوفوس - ميثايل
٢١	١١٢	—	أزودرين
١٠٥٠	٥٤٠٠	—	بكس
٥٤٠	أكثر من ٤٠٠٠	٧,٠	كارباريل
١٤ - ٨	٥٨٨٥	١٢,٠	كاربوفوران
٥٧٠	٥٣٠	٧,٣	كلوردين
١٠ - ٢	٤,١	—	باسانيت
١١٣	٢٥١٠	١٠,٧	د. د. د
٣٥٠	٤٥٥	٩,٧	ديازينون
١٢,٥	٦,٠	١١,٣	داي سلفوتون
١٣٥	٢٠٢	٩,٧	دورسبان
١٣٠	٢٥٠	١٢,٧	هبتاكلور
١٣٧٥	أكثر من ٤٤٤٤	٥,٣	ملاثيون
٦٠٠٠	أكثر من ٦٠٠٠	٥,٣	مينوكسي كلور
٤٢ - ٩	٦٧	٩,٧	ميثيل باراثيون
١٥ - ٦	٦,٨	١١,٠	باراثيون
٦٠	٧٨٠	١٠,٠	توكسافين

○ على الأرانب وليس الفئران  
+ من Metcalf عام ١٩٧٢

• من Johnson عام ١٩٧٢  
= من Guiness عام ١٩٦٩

الآفات ، بالمقارنة بالمواد المأمونة .

وهذه المعايير تثير الشكوك حول حبيبات الآفات ، ولا تترك للاطمئنان أرضاً صلبة في وجدان الناس ، بالرغم من فائدتها التي لا تنكر ، حيث إن المبيدات ، خاصة الخطيرة ، وهي إن كانت قليلة

جدول ( ١ - ٢ ) : تقسيم المبيدات الحشرية العالية الإنتاج على أسس إحداث الضرر ( ١٩٧١ ) .

مسوى الخطورة		ج ق ٥٠ عن طريق الفم		ج ق ٥٠ عن طريق الجلد		دليل مجابهة الآفات	
المدى	النسبة المئوية	المدى	النسبة المئوية	المدى	النسبة المئوية	المدى	النسبة المئوية
ضار جدًا	أقل من ١٠	١٧	أقل من ٤٠	أكثر من ١٢	١٣		
ضار نسبيًا	١٠ - ٥٠	٢٢	٤٠ - ٢٠٠	١٠ - ١٢	٢٧		
مأمون نسبيًا	٥٠ - ٥٠٠	٣٣	٢٠٠ - ٢٠٠٠	٨ - ١٠	٣٣		
مأمون جدًا	أكثر من ٥٠٠	٢٨	أكثر من ٢٠٠٠	أقل من ٨	٢٧		

المعد ، إلا أنها تؤدي إلى موت الإنسان وإحداث الضرر به تحت أحسن الظروف ، علاوة على التأثيرات الضارة المتعددة التي تحدث للبيئة . ولا يمكن الإلمام بأبعاد التأثيرات كلية . وتظل التسممات العرضية مشكلة تجابهها العالم أجمع . وما زال هناك الكثير لتتعلمه في مجال معرفة العوامل الخارجية ( العرضية ) التي تجابه استخدام المبيدات كما حدث عند إحلال البيراثيون ومشتقاته محل الـ د. د. ت ، حيث تم إحلال مركب شديد الخطورة على البيئة نتيجة لباته العالي بها ، وللأسف أدخل مركب جديد شديد الضرر على الفقاريات ، خاصة من جهة السمية الحادة ، علاوة على تأثيره الضار على الحشرات النافعة . وهذا المثال يزعزع ثقة الناس في اتباع إدخال المبيدات ، ويخطو بالقوانين المنظمة لتداولها خطوات إلى الوراء .

ومن حسن الحظ أنه أصبح هناك اقتناع كامل في السنوات الأخيرة على ضرورة التوصل إلى مركبات ذات تخصص عال أو معقول ، وذات ثبات محدود في البيئة ، وهذا يتمشى مع ما هو معروف من طول المدة بين مرحلة البحث المعمل والتطبيق الحقل ، مما يعطى الفرصة لتحقيق الهدف المنشود . وإذا حدد الهدف في البداية على أساس اكتشاف وتطوير مبيدات متخصصة ، فإنه يبرز سؤالان يجب الإجابة عليهما أولاً :

(١) ما هو نوع التخصص المطلوب لتحقيق الهدف ؟

(٢) ما هي الاستراتيجية اللازمة للوصول إلى أو الاقتراب من الهدف ؟

ومن البديهي أننا لانسهدف الوصول إلى مركب فعال ضد آفة واحدة أو نوع واحد من الآفات ، ولو أنه يوجد عدد محدود من الآفات التي تحدث ضرراً اقتصادياً ، ومن ثم يمكن مكافحتها بهذا المبيد ، مع احتمالات كبيرة لتغطية التكاليف . واحتمال المخاطرة كبير جداً ، حيث تنتهي فرصة المركب تماماً إذا تغيرت الظروف المحيطة والمتعلقة بإثبات كفاءة وضرورة استخدامه ، مثل : ظهور



سلالات مقاومة من الآفة المستهدفة تقاوم فعل المبيد ، أو إدخال وسائل أخرى في المكافحة تؤدي إلى إيقاف استخدام المبيد الفردي التأثير ، يضاف إلى ذلك أن معظم المحاصيل تصاب بمجموعة من الآفات ، من بينها واحدة أو اثنتان تمثلان الخطر الأكبر ، وبناء عليه .. فإن فلسفة استخدام مركبات مختلفة التخصص ضد كل آفة منها يعتبر انجباها مرفوضاً من الوجهة الاقتصادية والعملية ، ومن ثم يندر وجود المركبات وحيدة التأثير « Monotoxic » ، وهي غير مرغوبة في أية برامج للتقييم الجوى . ومن هذا المفهوم يتركز البحث عن المركبات التي تتهاز بيولوجيا ، والتي تمتد فعاليتها على مستوى المائلات الحشرية ، ثم تأتي المرحلة التالية التي تفضل المركبات فيما بينها على أساس التأثيرات الثانوية أو الجانبية بهدف الوصول للمركبات الأكثر أماناً للإنسان وغيره من الفقاريات والنباتات والكائنات الدقيقة ، وهذا يترك الحشرات النافعة ، دون أية أضرار لمجابهة حالات الإصابة الوبائية . ومثل هذه المركبات لابد أن تختلف في الفعل الاختياري فيما بينها على الآفات المستهدفة مكافحتها تبعاً لمواصفات المركب ، ومن ثم يمكن إدخال المركبات ذات الصفات المناسبة في برامج المكافحة المستمرة المتكاملة ، أو استخدامها بأسلوب قادر على إظهار تخصصها العالي والمحدود .

ولقد اقترح الباحث Ripper ومعاونوه عام ١٩٥١ طريقة لتحقيق الفعل الاختياري أو التخصصي في المبيدات الحشرية ، ومازال هذا التقسيم ساري المفعول .

والشكل (١-١) : يوضح جميع العوامل التي إذا اختلف تأثيرها على نوعين من الكائنات الحية تحدث الاختيارية ، ومن ثم تكون الاختيارية ناتجة عن أحد العوامل المذكورة ، والتي يمكن معرفتها فيما عدا طبيعة التأثير ( الهدف ) ، وتتابع حدوث الضرر على هذا الهدف ، حيث إن المعلومات في الحشرات قاصرة بدرجة كبيرة عنها في الثدييات ، خاصة في مجال السمية الحادة .

والاختيارية البيئية « Ecological Selectivity » تستهدف استخدام الكيمائيات غير المتخصصة تحت ظروف يكون تعرض الكائنات غير المستهدفة قليلاً بقدر الإمكان . ويمكن تحقيق ذلك عن طريق الاختيار المناسب لمياد ومكان الاستخدام ، وكذلك رش مستحضرات خاصة ، مثل الكبسولات أو المضاد إليها مواد جاذبة أو طعوم ، بالإضافة إلى المركبات ذات الخواص الكيميائية المتميزة ، كالفلل المجازية . وللأسف الشديد لا توجد دراسات بيئية كافية تسهل الوصول للاختيارية البيئية . أما الاختيارية الفسيولوجية « Physiological Selectivity » ، فتتمثل في مقدرة الكائنات غير المستهدفة على تحمل المبيد عند التعرض له في الوقت الذي تقتل الكائنات المستهدفة نتيجة للاختلاف فيما بينها فسيولوجياً وبيوكيميائياً ، وهذا يعرضنا مرة أخرى لاختيارين لتحقيق الحصول على مركبات ذات تخصص فسيولوجي :



شكل ( ١ - ١ ) : العوامل التي تحدد إختيارية المبد .

**الاختيار الأول** يتمثل في البحث عن تركيبات جديدة تمامًا من وجهة اختلاف طرق التأثير فيما بينها *Mode of action* ، وهنا يكون مجال البحث واسعًا جدًا ، ويرتكز على المعلومات المتوفرة عن أماكن تأثير السموم المختلفة ، خاصة الاختلافات فيما بينها في عملية التمثيل في المجموع المستهدفة وغير المستهدفة .

**الاختيار الثاني** يتمثل في البحث عن إمكانية تحويل المصاحبة العامة المتاحة من المبيدات بما يحسن من صفة الاختيارية ، وهنا يكون مجال البحث ضيقًا جدًا ، لأنه يتطلب تحويلات في التركيب الجزيئي للمركبات المعروفة .

وهناك العديد من العوامل التي تحدد مجال الاتجاه نحو أحد الاختيارين . ومن بين تلك التي تشجع الاتجاه الأول هو : <sup>(١)</sup> احتمال تحقيق درجة عالية من التخصص إذا تم اختيار هدف التمثيل بدقة . <sup>(٢)</sup> ظروف أفضل لاحتكار المجموعات الجديدة من المبيدات . <sup>(٣)</sup> سرعة التخلص من ظاهرة المقاومة بإدخال مركبات جديدة ذات تركيب كيميائي جديد . وهناك نقطة غير مشجعة في هذا الاتجاه ، وهي وجود العديد من المركبات المتخصصة عالية الكفاءة بالمقارنة بالمركبات المستخدمة فعليًا ، ولكن لظروف مختلفة لم تنجح في إدخالها في برامج مكافحة كبدلات للمركبات المعروفة . ومن العوامل التي تشجع الاختيار الثاني : <sup>(١)</sup> إثبات كفاءة واقتصادية المركبات المستخدمة . <sup>(٢)</sup> صعوبة الحصول على المعلومات المتعلقة بالسمية والتمثيل والعلاقة بين التركيب الكيميائي والفعالية والمخلفات والتفاعلات مع البيئة بالنسبة للمركبات الجديدة . <sup>(٣)</sup> انخفاض تكاليف الكشف والإنتاج ، وقلة خطورة الاستئثار لمركبات شبيهة بما هو موجود فعليًا . <sup>(٤)</sup> صعوبة وطول مدة

الحصول على مركبات جديدة ، علاوة على التكاليف الباهظة التي ترفضها معظم جهات الاستئجار في مجال صناعة المبيدات . وبمجال القول أن كلا الاختيارين لهما مميزات ومشجعة وأخرى غير مشجعة ، ومن هذا المنطلق فإن اختيار التركيبات الجديدة يصلح للاستئجار على المدى البعيد ، بينما تطوير المركبات الموجودة فعلاً يصلح للمدى القصير .

ويمكن الحصول على المركبات العالية التخصص بطريقة عشوائية من خلال برامج التقييم الأولية ، أو من خلال البرامج المخططة جزئياً أو كلياً ، وهذا يتوقف على درجة وأهمية المعلومات المتاحة عن الأنظمة التوكسيكولوجية التي يمكن للباحث التخمين بأن المركب مجال الدراسة يعمل عليها . وتجدر الإشارة إلى أن معظم المبيدات الحشرية المتخصصة الموجودة في الوقت الحاضر تم الكشف عنها عشوائياً ، أما مجال تخطيط الحصول على مركبات فعالة ، فمزال في مراحل بعيدة عن تناول إمكانيات الباحثين ، ولو أن هناك ما يشير إلى حدوث بعض التحسن في هذا الموقف . وينحصر إسهام البرامج المخططة في تخمين أساليب تقييم كفاءة المركبات تجاه الهدف المنشود .

### ثانياً : أساسيات الفعل التخصص للمبيدات الحشرية

تمثل المشكلة الأساسية للسمة الاختيارية في إيجاد وسائل تقتل الآفات ولا تضر بالأصدقاء ، والمقصود بالآفات أو الأعداء في هذا المقام قد يكون الحشرات ، أو الثدييات ، أو الطيور ، أو الفيروسات ، أو البكتيريا ، أو الحشائش ، أو البروتوزوا . والمقصود بالأصدقاء : الإنسان وحيواناته المستأنسة ، والنباتات ، والكائنات الصغرى التي نخدمها ، مثل : النحل ، والطفيليات . والمفترسات . وعندما يتسم أى كائن حي بتسلسل معقدة من المراحل هي :

١ - وصول المبيد للجسم ، وهذا يتوقف على طريقة التطبيق والنفاذية .

٢ - التمثيل ، وهذا يشمل عمليات التشييط والهدم للمبيد المستخدم .

٣ - التخلص من المبيد عن طريق الإخراج أو التخزين .

٤ - التفاد إلى مكان إحداث التأثير .

٥ - مهاجمة الهدف عن طريق الارتباط أو التفاعل أو تلف الهدف .

وهذه السلسلة مجرد جزء من أسباب التسمم الكلي ، لذلك يطلق عليها تطور حدوث الضرر البيوكيميائي في منطقة معينة من جسم الكائن ، ويعتقد تحدث تغيرات طبيعية وحيوية كيميائية تؤدي إلى ظهور أعراض الموت . وعلى سبيل المثال .. فإن المبيدات الفوسفورية تحدث الضرر الأولي نتيجة لتثبيط نشاط إنزيم الكولين إسترز ، وهذا يؤدي إلى شلل الجهاز التنفسي عن طريق التأثيرات على الجهاز العصبي المركزي أو الطرفي ، ثم يتبع ذلك الموت بالاختناق . والسلسلة بعد الضرر الأولي تعرف بتتابع حدوث الضرر الحيوي الكيميائي . وبناء على ذلك .. يمكن أن يعزى إختلاف السمية

بين نوعين من الكائنات إلى الاختلاف في درجة تأثير العوامل الخمسة المذكورة أعلاه في إحداث الضرر ، أو نتيجة لتطور وتتابع هذا الضرر .

ولقد أشار الباحث Stern ومعاونوه عام ١٩٥٩ إلى أن المبيد المتخصص هو الذى يقتل أفراد الآفة ، دون أى ضرر على معظم الكائنات الأخرى الضارة والنافعة من خلال اختلاف الفعل السام على الأنواع المختلفة ، أو عن طريق تجهيزات المركب أو الجرعة ، وميعاد التطبيق وغيرها من العوامل المرتبطة بالمركب نفسه . وفى عام ١٩٦٤ أشار الباحث Bartlett إلى أن المقصود بالتخصص والاختيارية هو مقياس مقدرة المعاملة على الحفاظ على الأعداء الطبيعية من جانب ، والقضاء على الآفات من جانب آخر . وهذا التعريف يعبر عن الاختلافات بين ما يوائم الآفة والأعداء الحيوية عندما يتعرضان معاً للمبيد الواحد . وهناك أمل كبير في أن تتطور البحوث في هذا الاتجاه ، بحيث يمكن إدخال مجموعة يطلق عليها « Selectophore » ، أو مجموعة تحقيق التخصص والاختيارية على الجزئى . ويفيد هذا الاتجاه في إيقاف أو تشجيع تفاعل معين خلال عمليات تمثيل المركب ، مما يحقق الاختيارية ، ولو بمجرد إضافة أو إحلال مجموعة ، أو حتى ذرة في المكان الصحيح من الجزئى . وعلى النقيض يصبح من الصعب إنجاز هذا الاتجاه إذا كانت الخواص الطبيعية للمركب مسئولة عن سلوكه في الكائن محل الاختيار . وستتولد فيما يلى - وباختصار شديد - إبراز الدور الذى يلعبه كل من العوامل الخمسة التى تؤثر على حدوث التخصص أو الاختيارية ، بما يساعد على فهم الكيفية والسبل التى يمكن عن طريقها تصميم جزيئات متخصصة .

## ١ - الاختلافات في وصول المبيد لجسم الكائن الحي

بالرغم من أسباب التسمم الداخلية المعروفة ، فإن المركب يقتل العدو غير المرغوب فيه ، بينما يبقى على الصديق . ويتحقق ذلك إذا استخدم المبيد بطريقة تغطى العدو بدرجة أكثر ، وتجعله ينفذ داخل جسمه بعمل أسرع وأكثر مما يحدث للكائن المراد الإبقاء عليه .

## Application

### ( أ ) طريقة التطبيق كعامل يساهم في تحقيق الاختيارية

يعتبر هذا الطريق من أقدم الوسائل في تحقيق الاختيارية ، ففى أثناء عمليات تطبيق المبيدات السامة تتخذ الاحتياطات بما يحقق وصول المبيد للآفة ، دون الرجل المشتغل بالتطبيق عن طريق لبس الملابس الواقية ، ومع هذا يحدث العديد من حالات التسمم العرضى ، مما يصعب من مهمة الكاتب في إقناع القارئ بمجملوى التطبيق وعلاقته بالاختيارية . وكما سبق التقديم بوجود الاختيارية البيئية ، حيث يختلف تأثير العوامل البيئية على الآفة وأعدائها الطبيعية ، كما توجد الاختيارية الفسيولوجية ، حيث تختلف فسيولوجيا الآفة الضارة عن الكائن النافع .

والسلوك الجهازى للمبيدات في النباتات المعاملة يحقق الاختيارية إلى حد ما ، حيث يرمى المبيد في العصرة النباتية ، وتضر الحشرات الناقية الماصة التى تنفذ عليه ، بينما تكون الأعداء الطبيعية

بنأى عن ملازمة الميد ، ولو أن هناك احتمالاً ضئيلاً أن تضر الطفيليات والمفترسات عند تعرضها للمبيد أثناء الرش ، أو عند تغذيتها على العوامل الحشرية المحتوية على المبيد في جسمها ، ولو أن هناك أملاً كبيراً أن يتعرض الميد إلى عمليات تمثيل هدمي داخل العقائل قبل تغذية الحشرات النافعة عليه . ولقد وجد العالم Ripper ومعاونوه عام ١٩٥١ أن الميد الفوسفوري الجهازى ميافاوكس MipaFox يحقق الاختيار إذا استخدم في التربة أو مياه الري ، بينما تقتل الأعداء الطبيعية لحشرات المن على الكرب إذا استخدم الميد على النباتات مباشرة ، لأنه ليس للمركب تخصص فسيولوجي . ولقد حاول نفس الباحث استغلال عادات التغذية في تحقيق الاختيارية لمركب الـ د.د.ت ، حيث أدت تغذية جزيئات المركب بالسليولوز السريع التحلل إلى التقليل إلى حد كبير من التسمم عن طريق الملازمة . والعامل الاقتصادي يحدد إمكانية التوسع في هذا الاتجاه .

ولقد أمكن تقليل الضرر في الثدييات عند إحلال استخدام المبيدات الملامسة ، ومع هذا حدثت حالات تسمم للطيور التي تغذت على ديدان ملوثة من الـ د.د.ت في الأرض . ولقد ثبت أن المركب الفوسفوري الجهازى « Schradan » ذو تخصص فسيولوجي ، حيث لا يؤثر بالملازمة ، بينما يحدث الضرر بعد امتصاصه داخل النبات . ويود المؤلفان الإشارة إلى مدى خطورة استخدام المبيدات الجهازية على المحاصيل التي تؤكل طازجة ، كالحضروات والفواكه ، لما تتركه من مخلفات سامة تضر بالإنسان وغيره من الكائنات الحية .

## Absorption

(ب) الامتصاص كعامل يساهم في تحقيق الاختيارية

يجب التفريق بين نوعين من الاختيارية ، الأول ينتج عن عدم مقدرة المركب على النفاذية أو الامتصاص ، ومن ثم لا يصل للهدف داخل الجسم ، وهذا نوع من الاختيارية الفسيولوجية يطلق عليه اختيارية الامتصاص « Absorptive Selectivity » . ولتحديد ذلك تجرى تجارب السمية خلال الجلد والقم والجهاز التنفسي ، بالمقارنة بالمعاملة المباشرة على الجسم ، أو الحقن في الوريد ، أو في تجويف الجسم . ولو حدثت الاختيارية بعد وصول المبيد داخل الجسم ، لأطلق عليها الاختيارية الداخلية « Intrinsic Selectivity » ، حيث يفقد المركب نشاطه نتيجة للتمثيل ، أو الإخراج ، أو غيره من الوسائل . وعوامل الاختيارية يحدث بينها تفاعل مؤكد ، فالامتصاص البطيء للجسم تقابله سمية منخفضة ، ولذلك يمكن القول إن حماية الكائن من التسمم بالمبيد لا تحدث نتيجة لبطء الامتصاص كظاهرة مطلقة الحدوث ، ولكن تتوقف على درجة بطء الامتصاص . وبالرغم من الاختلاف الكبير بين طبيعة تركيب جلد الثدييات وجلد مفصليات الأرجل ، إلا أن المعلومات المتاحة عن العلاقة بين التركيب الكيميائي للمبيدات وقابليتها للنفاذية خلال هذه الأنسجة مازالت قاصرة . والجدول (٣-١) يوضح اختلاف سمية الـ د.د.ت في الثدييات وبعض مفصليات الأرجل عن طريق المعاملة المختلفة .

جدول ( ١ - ٣ ) : تأثير طريقة المعاملة على سمية الد. د. ت على الثدييات والحشرات .

الجرعة القاتلة النسبية LD <sub>50</sub> للملحجرام / كجم *				
حيوان التجارب				
عن طريق الجلد في الفم في تجويف الجسم الحقن في الوريد				
الفئران الكبيرة	٣٠٠٠	٤٠٠	١٥٠	٥٠
الأرانب	٣٠٠ - ٢٨٠٠	٣٠٠	٢١٠٠	٥٠
بقة حشيشة اللبن	٤٠٩	٣٠١	٣١	
نحل العسل	١١٤	١,٧	٠,٢	
الحفشاء اليابانية	٩٣	٢٠٥	١٦٢	
الصرصور الأمريكي	١٠		٧	

. مأخوذ من Negherbon عام ١٩٥٩ .

ومن هذا الجدول يتضح وجود اختيارية وتخصص واضح لفعل الد. د. د. ت بين الفئران والحشرات ، حيث تزيد سميته للحشرات كثيراً ، عنه في الثدييات نتيجة لاختلاف درجات الامتصاص بينهما . ولقد وجد نفس الشيء بالنسبة للمركبات الكلورينية الحلقية ، مثل الكلوردين . وتختلف الصورة مع المبيدات الفوسفورية العضوية ، حيث وجدت اختيارية بسيطة نتيجة للامتصاص ، لأن هذه المركبات تنفذ - وبسهولة - من خلال جلد الحشرات وجلد الثدييات . ويمكن التعبير عن إعاقاة الجلد لدخول المبيدات المحبة للدهون ( الفوسفورية ) في الحشرات عن طريق عامل النفاذية « P » ، Permeability Factor ، وهو عبارة عن ج. ق ٥٠ ( المعاملة السطحية ) / ج. ق ٥٠ ( عن طريق الحقن ) . وتكون قيمة هذا العامل أقل ما يمكن (١) إذا حدثت النفاذية بسرعة ، ففى الصرصور الأمريكي كانت قيم «P» هي ١,٢ للباراثيون ، و ١,١ للبارالوكسون ، و ٢,٧ للدiazينون ، و ٢,٠ للدiamثوات ، و ١,٩ للأوكثيون . ول سوء الحظ نجد أن «P» لاتعبر عن النفاذية وحدها ، ولكنها ناتجة عن التداخلات بين النفاذية وتطعيم المركب وسرعة مهاجمة الهدف ويكون هذا العامل أكبر ما يمكنه في حالة حدوث النفاذية ببطء شديد ، حيث يتكسر المركب بمجرد دخوله جسم الحشرة .

## Metabolism

## ٢ - تمثيل المبيدات كعامل محدد في تحقيق الاختيارية

من المعروف أن التمثيل هو إحدى العمليات الداخلية التي تحدث للمبيد وتؤثر على سلوكه في

الأنظمة الحيوية الكيميائية . وجميع المبيدات - وبدون استثناء - يمكن أن تتحلل داخل أجسام الحيوانات ، ولو أن بعض المبيدات يحدث لها تنشيط ، أى تتحول إلى صورة أكثر نشاطاً في مهاجمة الهدف . والدم والتشيط يحدثان في مبيدات الفوسفات العضوية . وتوضح علاقة التمثيل بالاختيارية سنتناول أولاً المركبات السامة للحشرات غير الضارة بالثدييات ، ونخص بالذكر المركبات الفوسفورية المعروفة بالفوسفوروثيونات المحتوية على مجموعة ( فو = ك ) الضعيفة التأثير على إنزيم الكولين إسترز ، ولكنها تتأكسد بواسطة إنزيمات التأكسد ، خاصة الموجودة في الكبد ، وتتحول إلى الفوسفات ( فو = أ ) ، وهى مثبطات قوية للكولين إسترز ، وتتهل كلا المجموعتين بإنزيمات التحلل المائي .

ولقد اتضح أن الفعل التخصص قد يرجع إلى الانهيار السريع للمبيدات في الأنواع غير الحساسة من الحشرات . ولقد بنى ذلك على أساس وجود عدد من ممثلات الملائثون في الحشرات ، بالمقارنة بما وجد في الطيور والثدييات ، ولكن العالم O' Brien استنتج من تجاربه أن التوازن الموجود في الحشرات بين الإنزيمات النشطة والمادة في صالح تكوين الملائثوكسون ، بينما في الثدييات تنحى نحو زيادة الانهيار . ولقد وجد أن مبيد الأسيثيون Acothion سام للذباب ، وعدم السمية على الفئران والصرصور ، ومبيد الكورال سام للفئران الصغيرة ، عدم السمية للبق والفئران الكبيرة . وهنا التخصص لا يرجع لوجود أو غياب الإنزيمات ، ولكن كما سبق القول للتوازن بين الإنزيمات النشطة والمادة .

وبعد أن تم تطوير دراسة تمثيل المبيدات في الحشرات والثدييات بواسطة العلماء Plapp و Carida عام ١٩٥٨ باستخدام المبيدات المشعة وجدت علاقة واضحة بين التمثيل والسمية ، فبعض المركبات سامة للحشرات ، وليس لها تأثير سام على الثدييات ، وبعضها الآخر سام لبعض الحشرات فقط . ولقد اختلفت درجة التخصص من ١ حتى ٣٥٠ ضعف . وبناء على الافتراض السابق ، فإنه إذا كان اختلاف السمية يرجع إلى اختلاف التمثيل ، فإنه لابد أن يصاحب ذلك اختلاف كميات مشتقات الفوسفات الناتجة بعد المعاملة . ولقد كانت نتائج التجارب مؤيدة لهذا الافتراض ، حيث وجدت كميات كبيرة من الملائثوكسون في الصرصور الأمريكى من السلالة الحساسة عما وجد في الفئران المقاومة . ولقد حدثت بعض التغيرات غير المتوقعة عن هذا الأساس ، مما دعا الباحثين إلى تقسيم المبيدات الفوسفورية ذات التخصص العالى إلى مجموعتين : الأولى تشمل الملائثيون والديازينون ، حيث ترتبط الاختيارية بالاختلاف في مستوى ومعدل ثبات المشتقات التأكسدية للمبيدات في الجسم . وتشمل المجموعة الثانية مركبات الأسيثيون ، والدياينوت ، حيث يرتبط الفعل التخصص بمعدل وثبات النواتج التى تذوب في الكلورفورم ، خاصة المركب الأصل .

ولأسف الشديد لم تؤد هذه الدراسات على الحشرات إلى تأكيد العلاقة بين التمثيل والسمية ، ففى الذباب المقاوم بمقتل ٤٠ ضعفاً لمبيد الديازينون نجد أن الاختلاف في كمية الديازينون أو كسون لم

يزد عن مرتين ، وكذلك المركبات الناقبة في الكلوروفورم لم تزد عن ثلاثة أمثال الحشرات العادية الحساسة ، ومن ثم لم يتمكن الباحثون من الجزم بأن ظاهرة المقاومة ترجع إلى الاختلاف في التمثيل ، ولكن ثبت أن معدل انبهار البارالوكسون والديازوكسون يحدث بسرعة في السلالات المقاومة ، بالمقارنة بالسلالات الحساسة ، وبذلك عزى الباحثون وجود المقاومة إلى هذه القدرة . ويعمل الباحثون الآن إلى الاعتقاد بأن التخصص في الحشرات لفعل المبيدات يرجع إلى التوازن بين الإنزيمات الهادمة والمنشطة . ولقد ثبت أن هذا التوازن في صالح الثدييات ، حيث يزداد نشاط الإنزيمات الهادمة ، وتظل المنشطة قليلة الفعالية ، بالمقارنة عما هو موجود في الحشرات . ومن المفضل التركيز في هذا المقام على دور الإنزيمات الهادمة . ولقد سبق الإشارة إلى أن مركبات الفوسفوروثيونات عادة أكثر تخصصاً من مشتقاتها الأكسجينية . وبناء على ماسبق .. فإن الاختلاف في درجات التخصص بين هذه المركبات يرجع إلى عامل إتاحة الوقت ، أو ما يطلق عليه Opportunity Factor ، حيث إن الفوسفوروثيونات تحتاج بعض الوقت لتنشيطها قبل أن تحدث التأثير السام ، وهذه الفترة تعطي الفرصة للإنزيمات الهادمة لتهاجم المبيدات حفاظاً على حياتها . وستناول فيما يلي - وباختصار شديد - الإنزيمات الهادمة :

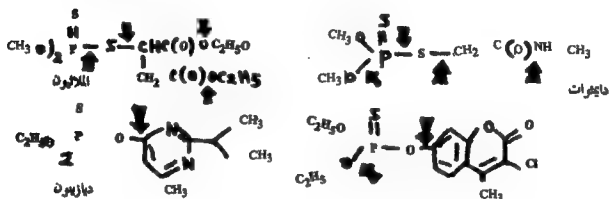
الكربوكسي إستراز Carboxy esterase ، وهي تطلق على إنزيم يحلل الإسترات ذات التركيب  $RCOOR$  إلى الحامض والكحول  $RCOOH + R'OH$  . وإنزيمات الأميداز ، وهي تطلق على أى إنزيم يساعد في تحليل الكربوكسي أميد إلى  $RCO_2H$  . والفوسفاتيز "Phosphatases" والذي يحلل مجموعة الإسترات والثيوإسترات الموجودة في المبيدات الفوسفاتية والفوسفوروثيونات  $(RO)_2P(O)SX$  إلى  $(RO)_2P(O)OH + XSH$  ، وكذلك  $(RO)_2P(S)OX$  إلى  $(RO)_2P(S)OH + XSH$  . ولقد ثبت أن التخصص مع مبيد الملاثيون يرجع إلى مستوى الكربوكسي إستراز ، وهو عالٍ في الثدييات ، ولكن نواتج انبهار الملاثيون في القفران يرجع ٧٠٪ منها لفعل الكربوكسي إستراز ، و ٢٠٪ منها إلى الفوسفاتيز . والصورة تختلف في الذباب المنزلي ، حيث يسبب الكربوكسي إستراز تحليل ٥٠ - ٢٠٪ ، والفوسفاتيز من ٥٠ - ٧٠٪ ، أما مع المبيد الفوسفوري داثموات فقد ثبت أن التخصص يرجع لفعل إنزيمات الأميداز ، وكذلك الفوسفاتيز الذي يلعب دوراً كبيراً ، بالمقارنة مع الملاثيون (حوالي ٥٠٪ في القفران والأبقار) . والشكل (١-٢) بين أماكن مهاجمة الإنزيمات .

والسهم الأسود يمثل أكثر الأماكن مهاجمة بفعل الإنزيمات .. وجدول (١ - ٢) يوضح الفعل التخصصي لسلسلة من إسترات الكربوكسيل على القفران والذباب المنزلي ، ودرجة تثبيط نشاط إنزيم الكولين إستراز :

ومن الثابت الآن أن الفوسفات العضوية الشائعة معظمها يخترق على الجامع -  $C_2H_5O_2P$  (٣٠٣ CH<sub>3</sub>) ، وهذه توجد في المركبات المتخصصة وغير المتخصصة . ونفس الشيء وجد مع الجامع (٣٠٣ CH<sub>3</sub>)  $P(O)S$  و  $-O-P$  و  $-S-P$  ، ولذلك فإن الصفة المميزة للمركبات التي تتحلل بفعل الفوسفاتيز الأكثر نشاطاً في الثدييات توجد في السلسلة الجابائية (X) ، بهرف النظر



عن أن المركب يتبع التركيب العام  $(RO)_2 P(O)OX$  ، أو  $(RO)_2 P(S)OX$  ، أو  $(RO)_2 P(O)SX$  ، أو  $(RO)_2 P(S)SX$  . ومن هذا المفهوم يجب أن تتصافر الجهود للدراسة ومعرفة التخصص وعلاقته بالمواد الوسيطة Substrate Specificity لهذه المجموعة المتميزة للفوسفاتيزيس ، حيث يتحتم تحديد أنواع إنزيمات



شكل ( ١ - ٧ ) : أماكن مهاجمة المبدئات الوسيطة بواسطة الإنزيمات .

جدول ( ١ - ٤ ) : التأثير الطيفي لمركبات اسفرات الكربوكسيل على أنزيم الكولين أسفراز والناقلية جد الحفريات والفقران .

المركب اختصار	التركيز المختط ٥٠ % للإنزيم	ج ق ٥٠ الفقران/ الذهاب	ج ق ٥٠ الفقران	ج ق ٥٠ الذهاب
أسيثيون $(C_2H_5O)_2 P(S)SCH_2COOC_2H_5$	٥,٤	١٣٦	٩,٤	١٢٨٠
أسيثوكسون $(C_2H_5O)_2 P(O)SCH_2COOC_2H_5$	٧,٧	٦٣	٣,٤	٢١٤
بروثيون $(C_2H_5O)_2 P(S)SCH_2CH_2COOC_2H_5$	٢,٢	٢٥	١٠,٤	٢٦٠٠
بروبوكسون $(C_2H_5O)_2 P(O)SCH_2CH_2COOC_2H_5$	٥,٦	٧,٦	٥٧	٤٣٥
أمالاثيون $(C_2H_5O)_2 P(S)SCH_2CH(CH_3)COOH$	٤,٥	٣٣	٦٠	٢٠٠٠
أسيثيون أريد $(C_2H_5O)_2 P(S)SCH_2CONH_2$	٢,٥	٥٠	٤	٢٠٠

الجائية (X) التي تتميز بصفات معينة تجعلها تتكسر بفعل الفوسفاتيز ذي النشاط العالي في الثدييات . وفي هذا النوع من الدراسات يجب أن تؤخذ في الاعتبار سمية المركب ، وفعله الإبادي ضد الحشرات ، واقتصادياته ، ويكون الهدف من الدراسة تحديد الصفات والتركيبات التي إذا وجدت في المجموعة (X) تكون في متناول التحليل والتكسير بفعل الفوسفاتيز . وفي النهاية تحدد المجموعات الفعالة التي ترتبط بها السلسلة الاختيارية (X) ، ولذلك يكون المفهوم واضحاً فيما يتعلق بالحصول على التخصص عن طريق إدخال مجموعة اختيارية متخصصة Selectophoric في النواة الفعالة Toxophoric ، والتي تؤدي لإزالتها إلى فقد السمية مع ضمان سهولة إزالتها داخل أجسام الكائنات المستهدفة وغير المستهدفة .

وهناك اقتراح آخر لتحقيق التخصص والاختيارية في السموم يتمثل في إدخال مجموعة معينة على النواة الفعالة ، بحيث تؤدي لإزالتها إلى تنشيط النواة الفعالة ، على أن يحدث ذلك في الكائن المستهدف ( العدو ) ، ولا يحدث في الكائن غير المستهدف ( الصديق ) ، ومثال ذلك .. ما يحدث في مركب أستيتايل ديتيركس الذي يهبط ٥٠٪ من نشاط إنزيم أستيتايل كلولين إستريز عند تركيز  $١٠ \times ٦,٣$  - ٤ مول ، بينما ناتج التحلل المائي لهذا المركب يعطي الديتيركس الذي يحدث نفس درجة التهييط ، ولكن بتركيز أقل  $١٠ \times ٣,٢$  - ٤ مول . ولقد تضررت التفسيرات عن أسباب حدوث هذه الظاهرة ، فالبعض يرى أن مجموعة الألدروكسيل الحرة في ميد الديتيركس تساعد على تكوين الروابط الألدروجينية مع الكولين إستريز . ويرى العالم Metcalf أن شدة سمية الديتيركس ترجع إلى فقدته لمجموعة يدكس ، وإعادة ترتيب الجزء وتكوين مركب الدداف DDVP . وهذه الحالة تشير إلى أن التحلل المائي للمبيد قد يزيد من نشاطه وكفاءته ضد الآفات المستهدفة .

ويستفاد من هذا العرض السابق شرحه في إمكانية إيجاد أو تصميم نموذج لمبيد على درجة عالية من التخصص والاختيارية ، وذلك بعد معرفة التفاعلات الحيوية الكيميائية ( التحلل المائي - الأكسدة - الاختزال - فقد الكربوكسلة .. ) وتحديد ما إذا كانت ذات طبيعة تنشيطية أو هدمية . وبعد ذلك محاولة إيجاد الاختلافات في طبيعة التأثير بين الآفات المستهدفة وغير المستهدفة ( الأعداء والأصدقاء ) ، ثم تحضير جزيء من المبيد متخصص عن طريق إدخال مجموعة متخصصة على النواة الفعالة ، بحيث يحدث له تنشيط بواسطة الأعداء ، وهدم بواسطة الأصدقاء . وبما يسهل من هذه الدراسات أنها ليست متوقفة على معرفة كيفية إحداث المركب للفعل السام .

## Differences in Disposal

## ٣ - الاختلاف في كيفية التخلص من السموم

### Excretion

### (أ) الإخراج

من المعروف أن الثدييات تملك جهازاً إخراجياً في غاية التطور والفعالية يمكنها من التخلص وإخراج السموم من الجسم بدرجة أسرع كثيراً مما في الحشرات . ولقد أشار العالم برودي وآخرون عام ١٩٥٨ أن الإخراج عن طريق الجهاز البولي قليل الأهمية نسبياً في تقليل فعل الأدوية

والكيمياءات الأخرى على صورتها الأصلية ، إذ لابد أن تتغير وتتحول كيميائيا داخل جسم الكائن الحي قبل أن يتمكن من التخلص منها وبكميات محسوسة ، وهذا واضح في حالة الأدوية المحللة للدهون التي تظل في الجسم إذا لم تكن للكائن مقدرة على تحويلها إلى صور أقل ذوباناً في الدهون . وغير مثال على ذلك .. ما لوحظ في حالة المبيد الحشرى غير التخصص « بلرانيون » ، حيث تسبوت كميات المركب الأصل في مستخلص الكلورفوروم « غير قطبي » في الحشرات والتدنيات ، بينما وجدت كميات كبيرة من المشتق القطبي « بارأوكسون » في التدنيات ، بالمقارنة بالحشرات ، ثم انخفضت بسرعة في التدنيات ، وظل ثابتاً داخل أجسام الحشرات . والاختلافات بين الحشرات والتدنيات تكون ظاهرة ومحسوسة على المدى القصير من المعاملة بالسموم ، بينما تقل الاختلافات بعد الفترات الطويلة ، فقد ظهرت نواتج هدم المركبات الفوسفورية نتيجة للتأين في التدنيات بعد ٣٠ دقيقة من الحقن ، ثم تناقصت نتيجة لإخراجها عن طريق الجهاز البولي .

ولكن مفهومنا وواضحاً أن الإخراج ذو تأثير محدود للغاية في تحديد سمية المركبات ( لا ينطبق ذلك على العدد المحدود من مناهضات الكولين إستريز الأيونية ) . وتغطي الاختلافات في معدل إخراج السم الواحد في الكائنات المختلفة دليلاً على كفاءة عمليات التمثيل في هذه الكائنات ، حيث إن معدل الإخراج العالي قد يكون نتيجة لمعدلات الانهيار العالية للسم ، وعلى سبيل المثال .. ما لوحظ من أن الأبقار المعاملة بمبيد الفوسفورين تخلصت تماماً من السم خلال ٢٤ ساعة عن طريق الجهاز البولي ، بينما الأبقار التي غذيت بالروتيل لم تتمكن من ذلك إلا في خلال أسبوع بعد المعاملة . وهذا يؤكد أن الاختلاف ينحصر في معدل التدهور والتكسير للمركبين ، وليس بسبب الاختلاف في معدلات إخراج نواتج الهدم ، أو حتى المركبات الأصلية .

ومن الثابت أن عدد مناهضات إنزيم الكولين إستريز محدود وقليل . وفي حالة وجودها يمثل الإخراج عاملاً مهماً للتخلص منها ، ولكن نظراً لوجود الحاجز الأيوني في عصب الحشرة ، فإن هذه المركبات لا تحدث تأثيرات على الحشرات كميديت . ومن الممكن أن تحدث هذه المركبات وغيرها من السموم الأيونية تأثيرات سامة في الحيوانات التي يظل جهازها العصبي من هذه الحواجز .

## Storage

( ب ) التخزين

لقد اتضح أن مركب الـ د.د.ت وناتج تميثيل الـ د.د.إى DDE يخزنان بدرجة كبيرة في دهون التدنيات . وفي العرصور الأمريكي تم الكشف عن وجود كميات صغيرة في الدهون ، ولكن زاد معدل التخزين بدرجة كبيرة في الأطوار التي تتحمل فعل المركب ، وحدث نفس الشيء في السلالات المقاومة لفعل المركب في الذباب المنزلي ، مما يؤكد احتمال وأهمية عامل التخزين في تحديد درجة تحمل ومقاومة الحشرة لفعل المبيدات . ومازالت معلوماتنا قاصرة عن العوامل التي تؤثر وتتحكم في الإخراج والتخزين الخاص بالمبيدات في الحشرات والتدنيات . ومن المحتمل وجود معايير بسيطة ذات أهمية كبيرة ، ومن أهمها الصفات الخاصة بمعامل توزيع المبيد ، وعلى سبيل المثال .. فإن

مركب الباراثيون له معامل توزيع بين الليبيدات والماء عال جداً ( ٦٩٠٠ مقابل ٣٩ للملائين ) . وهذا يفسر سبب شدة سميته على الثدييات ، وبالرغم من وجود الإنزيمات الحادمة لناتج أكسدته « الباراكسوناز » بنشاط كبير في الدم والكبد . ويمكن القول إن المركبات ذات القطبية العالية ، مثل الأملاح ، تطرد من الجسم بالإخراج ، بينما المركبات غير القطبية تخزن داخل الجسم .

#### ٤ - الاختلاف في نفاذية المركب ووصوله للهدف

### Differences in penetration to the target area

#### Ionized Compounds

#### (١) المركبات المتأينة

في عام ١٩٤٦ لاحظ العالم Tobias وزملاؤه أن مركب الأسيتايل كولين غير سام للصرصور الأمريكي . ولقد ثبت نفس الشيء الآن للعديد من الحشرات الأخرى ، بينما ثبت العكس مع الثدييات . ولقد عزی الباحثون الاختلاف الحاد بين الحشرات والثدييات في هذا الخصوص إلى الاختلافات الناعلية بين الأجهزة العصبية لكل منهما ، حيث يقتل الأسيتايل كولين الثدييات بإحداث خلل في الجهاز العصبي . وأشار أحد الباحثين في نفس العام إلى أن العصب في الحشرات عديم الحساسية لتراكيز البوتاسيوم ، بعكس الثدييات يكون شديد الحساسية . ولقد وجد نفس الباحث أدلة تؤكد وجود غشاء حول ليفة العصب الطرفي للجراد تحميه من التركيزات العالية من البوتاسيوم ، بينما لا يوجد هذا الغشاء في الثدييات . وليس من المعقول تصور أن هذا الغشاء سيحمي العصب من الكاتيونات الأخرى بخلاف البوتاسيوم ، مثل الأسيتايل كولين . وفي عام ١٩٥٦ ثبت أن الحبل العصبي في الصرصور الأمريكي به غشاء لا يسمح بنفاذ الصوديوم ، أو البوتاسيوم ، أو الأسيتايل كولين . ولقد أثبت الباحثون اليابانيون أنه يتمزق الغشاء تحملاً استجابة لأيونات بنفس القدر الذي يحدث في الثدييات . وفي عام ١٩٥٦ اقترح العالم Briem أن الأسيتايل كولين لم يتمكن من الوصول إلى الكولين إستريز ( في الجهاز العصبي ) ، وعلى العكس .. فإن المواد غير المتأينة تتحلل بسرعة في هذه التحضيرات ، ولذلك ظهر أن حاجز الأيونات مسعول عن فشل المركبات المتأينة ، مثل : الأسيتايل كولين ، والبروستجمين في إحداث السمية على الحشرات ، بعكس ما يحدث للثدييات . ولقد تجمع الآن العديد من الأدلة التي تؤكد فكرة عدم مقدرة المركبات الكاتيونية على النفاذ حتى العقدة العصبية ونسيج العصب الطرفي للحشرات ، مثال :

١ - المركبات الكاتيونية مثل اليوروساينيكولولين ، والتترايثيل أمونيوم توقف النشاط الكهربائي في العقدة الخالية من الغلاف إذا استخدمت بتركيزات مرتفعة ( ١٠ - ٢ مللر ) ، بينما لا تؤثر على العقدة المغطاة

٢ - يقوم مركب البروستجمين بإيقاف عقد الجراد بكفاءة تعادل ١٠٠ مرة إذا عوملت الحشرات بالحقن ، عنه في حالة المعاملة القمية ، ومن ثم يتسلى تأثير مركب الـ TEPP في

كل من طريقتي المعاملة .

٣ - وجد أن الحبل العصي في الصرصور الأمريكي المحتوى على ٧٠ ميكروجرام/جم أستيبل كولون يفقد كميات ضئيلة للغاية نتيجة للمعاملة بالإيزيرين ، بينما وصل الفقد ٩ ميكروجرام/جم في حالة الأحبال العصبية المبردة .

٤ - ثبت أن الأستيبل ثيوكولين لا يمكن من الوصول إلى إنزيم الكولين إستريز في حالة العصب السليم للصرصور الأمريكي ، بينما يتمكن من النفاذ وإحداث التأثير عند تعميم غلاف العصب .

٥ - وجد أن مناهضات الكولين إستريز الكاتيونية أقل سمية بالحقن على الحشرات ، عنه في حالة الثدييات .

٦ - وجد العالم O'Brien أن مركب TEPP غير الثابت يثبط إنزيم الكولين إستريز في الصرصور ذى الأحبال العصبية الموصولة بنفس القدر في الأحبال المتقطعة ، بينما مشتقات مركب الأميون الرباعية منبذات بقوة في الأحبال الموصولة ، ولكنها قوية جدًا في المتقطعة .

وانطلاقًا من هذه الأدلة الستة يمكن القول إن الكاتيونات تنفذ بدرجة بسيطة وقليلة جدًا للجهاز العصبي في الحشرات . والآن نتساءل ما هو الموقف في الثدييات ، فقد سبق الإشارة إلى شدة سمية المركبات الكاتيونية عليها مما يؤكد أن الثابت ليس عاملاً محددًا في هذا الخصوص . وبوجه عام .. فإن المركبات الأيونية لا تنفذ للجهاز العصبي المركزي في الثدييات . ولقد اتضح أنها تحدث القتل عن طريق الفعل الطرقي ، ويحتمل نتيجة لإيقاف الانتقالات العصبية المضلية ، ومن ثم يحدث الخنق نتيجة لفشل أجهزة التنفس . ولقد ثبت أن الوصلات العصبية المضلية غير حساسة للمركبات الفوسفورية العضوية . وهذا يعتبر عاملاً محددًا للتخصص ، بالإضافة للاختلافات الفسيولوجية . وتشير الدراسات إلى صعوبة نفاذ الأنيونات إلى الجهاز العصبي المركزي في الحشرات . وهذا لا ينطبق على مناهضات الكولين إستريز ، لأن المركبات الأنيونية ضعيفة التأثير على هنا الإنزيم ، نظرًا لضعف خاصية جذب الإلكترونات في الفوسفور .

ويمكن التعميم بالقول بأنه في حالة مناهضات الكولين إستريز ، بل في حالة المركبات العصبية ، نجد أن وجود الكاتيونات يخلق درجة عالية من التخصص ، حيث تتسم الثدييات ، بينما لا تتأثر الحشرات ، ومثل هذه المركبات يطلق عليها مبيدات متخصصة للثدييات Selective mammalicides .

## Ionizable Compounds

( ب ) المركبات القابلة للتأين

تناولنا في النقطة السابقة المركبات الموجودة على صورة أملاح ، والتي تتأين في أي وسط مائي ، بصرف النظر عن درجة الحموضة . وهناك مجموعة أخرى تشمل معظم المركبات ذات النشاط البيولوجي ، والتي تتوقف درجة تأينها على درجة الحموضة ، وهي تشمل في الأحماض والقواعد

( الضعيفة ) .. وستلوهنا المعيار المعروف بالـ PK. والقاعدة عبارة عن مركب يستقبل بروتون مماثل في فاعليته أيون الأندروجين ، كذلك فإن القواعد جميعها تتفاعل في الوسط المائي تبعاً للمعادلة :



وفي أى وقت من التفاعل يحتوى الوسط على جزء B حر ، وآخر بروتونى  $BH^+$  . وتتوقف كمية الأخيرة على حموضة الوسط ، وكذلك على قوة القاعدة . فالقواعد القوية تأخذ بروتونات حتى على درجة الحموضة العالية ، بينما يحدث العكس مع القواعد الضعيفة . ويعبر عن قوة القاعدة بالاصطلاح  $PKa$  ، وهو يساوى درجة الحموضة التى عندها يحدث دخول البروتونات فى ٥٠ ٪ من القاعدة . فالقواعد القوية لها رقم  $PKa$  عال .

وبناء على ما سبقت الإشارة إليه ، فإن الصورة  $BH^+$  لا تستطيع النفاذ داخل الحبل العصبى ، بينما تتمكن القاعدة الحرة B من النفاذ . وخلاصة القول إنه فى حالة وجود عدة قواعد فى وسط حامضى واحد ( فيسيولوجى ) ، فإن النفاذية داخل الحبل العصبى تقل كلما زادت الـ  $PKa$  ، ومن ثم تختلف الفعالية فى داخل الجسم. ولو كان سبب اختلاف فعالية مركب ما بين الحشرات والثدييات هو النفاذية المختلفة فقط ، لكانت النسبة بين الفعالية ( الحشرات/الثدييات ) متساوية فى حالة المركبات غير المتأينة ، فالمركب ذو  $PKa = ٧$  يعنى أن نصف القاعدة ستأين فى الجسم ، ومن ثم تكون كفاءة المركب ضد الحشرات نصف كفاءته ضد الثدييات ، وكانت النسبة  $\frac{LD_{50} \text{ للحشرة}}{LD_{50} \text{ للثدييات}} = ٢$  ،

ومن هنا يمكن بمعرفة هذه النسبة التنبؤ بما سيحدث للمركب . وأثبتت التجارب العملية صحة هذا الافتراض فى العديد من الحالات ، وعدم مطابقته فى حالات أخرى . والسؤال المطروح الآن أنه لو وجد مركب قابل للتأين فى هيموليمف الحشرة ، وبفصله عن الجهاز العصبى حاجز مانع لنفاذ الأيونات ، فإن الجزيئات غير المتأينة هى التى ستعبر هذا الحاجز ، وما تبقى فى الهيموليمف ستعاود الاتزان مرة أخرى ، معطية جزيئات غير متأينة تعبر للعصب ، وهكذا تستمر العملية ، ويكون التركيز داخل وخارج الحبل العصبى متساوياً ، ولكن لا بد أن يؤخذ فى الاعتبار هنا وجود الإنزيمات الهادمة التى تحل بهذا الافتراض ، لذلك فإن الـ  $PKa$  يؤثر على الزمن الذى تستغرقه العملية للوصول إلى حالة الاتزان ، فإذا كانت هناك قاعدتان  $PKa$  هما ٨ ، ٩ ، فإن معدل النفاذ الأولى فى الحبل العصبى سيكون أكبر بمقدور عشر مرات فى المركب ذى الـ  $PKa = ٨$  ، لأن ١٠ ٪ فقط من هذا المركب ستكون غير متأينة عند درجة حموضة ٧ ، بالمقارنة بـ ١ ٪ فقط للمركب ذى  $PKa = ٩$  .

والوضع الآخر يتمثل فى وجود قاعدة واحدة تحت درجات حموضة مختلفة . ولقد ثبت أن النفاذية داخل العصب تزداد بارتفاع درجة الحموضة ( أحسن الحالات حدثت بين ٧,٤ - ٩,٤ ) . وهناك بعض الباحثين الذين يعتقدون أن السبب يرجع إلى الاختلاف فى درجة

تبيط الإنزيمات المستهدفة بدرجة أكبر من تأثير درجة الحموضة ، وهذا يؤكد أن الكاتيونات ذات نفاذية ضعيفة .

و خلاصة القول إنه في حالة المركبات العصبية التي لا تؤثر على التوصيلات العصبية العضلية يؤدي وجود مجموعة قاعدية إلى خلق تخصص في السمية تجاه الثدييات ، بالمقارنة بالحشرات . وكلما زادت قيمة الـ  $PK_a$  للقاعدة ، زادت درجة التخصص .

## Unionized Compounds

( جـ ) المركبات غير المتأينة

التخصص في مركب الشراذان غير جلياً ، حيث إنه قاتل للحشرات الثابتة الماصة ، وكذلك الثدييات ، ولكنه غير سام للذباب ، والصرصور ، وغيرها من الحشرات . والاعتقاد السائد الآن أن السمية ترجع إلى ناتج تمثيل المركب « الهيدروكسي ميثيل » ، وليس للأكاسيد النيتروجينية N-oxide . وهناك تفسيرات عديدة لهذه الظاهرة استبعد منها مايقول بأن المركب يحدث له تشييط فائق في الحشرات الحساسة ، وانهار فائق في السلالات غير الحساسة في الحشرات ، فلقد ثبت أن الصرصور الأمريكي قادر على إنتاج كميات كبيرة من ممثل الهيدروكسي ميثيل الذي يثبط نشاط إنزيم الكولين إستريز تماماً ، ولكنه غير قادر على النفاذ داخل العصب ، ومن ثم لا يحدث تشييط للإنزيم في واقع الأمر . والسؤال الآن : لماذا يقتل الشراذان السلالات الحساسة ؟ والإجابة بسيطة ، ألا وهي أن هذه الحشرات بها جهاز عصبي أقل حماية ، وللأسف لا يوجد دليل على ذلك . ونحتاج هذه النقطة لدراسة مستفيضة للإجابة على عدة أسئلة ، مثال ذلك .. ملهى الصفات الفسيولوجية والبيوكيميائية التي تؤدي إلى فشل المثملات النشطة للشراذان ومشتقاته من النفاذ داخل عصب الحشرات أو الجهاز العصبي المركزي في الثدييات ؟ . ويمكن القول إن وجود مجموعة ألكيل فوسفور أميد في المركب ألفوسفوري يؤدي إلى حدوث التخصص في السمية في الثدييات والحشرات .

## Differences in attack on the target الاختلافات في درجة مهاجمة الهدف

هناك بعض العوامل التي تتدخل عند مهاجمة السم للهدف ، مثال :

- (١) قابلية السم لمكان التأثير الحرج .
- (٢) سهولة الارتباط بمجرد التوجه على المكان .
- (٣) التفاعل بمجرد الارتباط ( في الحال أو بعد فترة ) .
- (٤) سهولة الإزالة من على مكان التأثير .

وهذه العوامل تتأثر بطبيعة الهدف ( الاختلاف في النشاط الإلكتروني قد يحدث اختلافات كبيرة في درجة تأثير هذه العوامل ) ، وكذلك بالظروف البيئية السائدة ، مثل : درجة الحموضة ، والحرارة ، والتركيز الأيوني ، ووجود المواد المنشطة وغير المنشطة . ولو كانت هذه العوامل مختلفة

بين الكائن الصديق والعدو ، فإنه يمكن استغلال هذه الاختلافات لصالحنا عند تعميم المركب المناسب ، ولو أن ذلك يتطلب معرفة كاملة عن طبيعة السطح الذي يهاجمه المركب . وفي مجال ميبدات الآفات معروف فقط هذا الأمر بالنسبة لمناهضات إنزيم الكولين إستريز وبعض مركبات الكلورين . والسؤال الذي يجب عن نفسه هو ما إذا كان الاختلاف في نشاط الكولين إستريز بين الأنواع يؤدي إلى إحداث التخصص والاختيارية ، والأجابة بالطبع تؤيد هذا الاتجاه ، فقد وجد العلماء March & Metcalf أن مركب الناي أيزوبروبيل بارانتروفيثيل فوسفورثيونات ذو سمية أكثر ٢٥٠ مرة ضد الذباب المنزلي ، بالمقارنة بالنحل . وفي المقابل كان كفاءته ضد الكولين إستريز ١٠٠٠ مرة في الذباب ، عنه في غ النحل . وهذه العلاقة في حاجة إلى تأكيد لسببين : الأول أن مركبات الفوسفورثيونات تحتاج إلى الأكسدة ، حتى تناهض الكولين إستريز في الحفارج *In vitro* ، ومن المحتمل أن الشيط الذي حدث في داخل جسم الحشرات يرجع إلى الشوائب ، وليس للمبيد . ولقد لاحظ Metcalf ومعاونوه عام ١٩٥٦ أن النحل يحتوي على كمية كبيرة من الإستريزات المطربة التي تحلل الباراثيون بسرعة كبيرة ( الباراثيون عبارة عن مشتق الإيثيل للفوسفورثيونات ) ، ومن ثم يمكن إرجاع المناعة في النحل إلى المقدرة العالية على تكسير المركبات ، ولو أن هذا غير وارد لشدة سمية الباراثيون على النحل . وتشير الدراسات على الثدييات إلى أن اختلاف السمية ، وبالتالي الاختيارية بين المبيدات الفوسفورية قد ترجع إلى الاختلاف في نشاط إنزيم الكولين إستريز في الكائنات المستهدفة .

وبنظرة إلى المستقبل نجد أنه يمكن تخليق مركبات متخصصة ( ذات سمية عالية على الآفات ، ومأمونة على الإنسان والحيوان ... إلخ ) داخل مجموعة المركبات الفوسفورية والكاربامات ، نظراً لمعرفة هدف هذه المركبات ( الكولين إستريز ) ، ولكن هذا غير وارد في المركبات الكلورينية . وماشاهده الآن في البيرثرينات المصنعة بغير من هذا المفهوم تماماً ، خاصة تلك المركبات التي تستخدم في مجال الصحة العامة . ويحتد أن نقطة البداية للحصول على سلاسل من المركبات المتخصصة تتمثل في مركب كلوروأسيينات الصوديوم ( فلوروأسيد أميد كمركب وسطي ) ، حيث ثبتت شدة تأثيره على حشرات المن ، مع قلة سميته على الثدييات . وتعتبر ميبدات البيض نموذجاً متميزاً للمبيدات المتخصصة .



## الفصل الثاني

العلاقة بين التركيب الكيميائي للمبيدات  
والتأثير البيولوجي ضد الآفات

أولاً : مقدمة

ثانياً : النشاط والفاعلية الكيميائية

ثالثاً : العلاقة بين التركيب الكيميائي والفاعلية البيولوجية



## الفصل الثانى

### العلاقة بين التركيب الكيميائى للمبيدات والتأثير البيولوجى ضد الآفات

#### أولاً : مقدمة

من أصعب الموضوعات التى يمكن تناولها فى مجال مبيدات الآفات بوجه خاص ، والكيميائيات الزراعية بوجه عام ، محاولة إيجاد علاقة يمكن تميمها بين التركيب الكيميائى والصفات الطبيعية لأى مركب ، والنشاط البيولوجى ضد الآفة أو مجموعة الآفات المستهدفة ، ونفس الشيء مع السمية الحادة أو الزمنة ، وكذلك التأثيرات الطفرية والسرطانية على الإنسان وحيواناته المستأنسة . وكل ماذكر فى هذا الموضوع مجرد محاولات أو اجتهادات تناولت تجميع المعلومات المتاحة عن مجموعة معينة من المركبات تشترك فيما بينها فى أساس معين ، ولكنها تختلف فى المجموعة الفعالة المرتبطة بهذا الأساس . وما لاشك فيه أن القرن العشرين -خاصة العشرين سنة الأخيرة- قد شهد ثورة خيالية فى مجال تخليق المركبات الكيميائية العضوية وتطويرها فى كافة المجالات الزراعية والصحية والدوائية وغيرها . ويمكن القول إننا مازلنا ننتظر الكثير فى مجال الزراعة ، وخاصة مايتعلق بمكافحة الآفات الضارة . ولقد تناولنا فى باب سابق مدى صعوبة الحصول على مركبات ذات درجة عالية من التخصص والاختيارية تتيح لها إحداث الأثر البيولوجى المطلوب ، مع أقل أضرار ممكنة على مكونات البيئة .

ويمكن القول إن جميع المركبات الكيميائية دون استثناء لها شكل معين من النشاط البيولوجى ، وهذا ينطبق على الموجودة طبيعياً فى النباتات ، أو التى تنتج بواسطة الكائنات الحية الأخرى ، وكذلك المواد المختلفة غير العضوية والعضوية . ومنذ بدأ الكيميائيون استخلاص المواد الطبيعية وتنقيتها ومعرفة تركيبها الكيميائى ومحاولات تخليقها ، بدأ مجال دراسة العلاقة بين التركيب الكيميائى والنشاط البيولوجى فى الازدهار ، لأنه يمثل المدخل الطبيعى والوحيد للكشف عن تركيبات جديدة ذات نشاطات بيولوجية متباينة . وهذه الدراسات تساهم لحد كبير فى تحديد ميكانيكية التأثير ، وكذلك موضع التأثير ، وطبيعة المستقبل الذى سيتأثر بهذا المركب محل الدراسة . وهنا يفيد علماء الكيمياء التحليلية ، والعضوية ، والحيزية ، والمشتغلين بعلم السموم . ويجب التنويه إلى أننا سنتناول

في هذا المقام المركبات ذات التأثير البيولوجي ضد الآفات التي تضر بالإنسان ومزروعاته وحيواناته المستأنسة ، بما فيها الحشرات ، والفطريات ، والحشائش ، والنباتات وغيرها ، وليس معنى عدم وجود نشاط بيولوجي لمركب معين ضد الآفات أنه لا يحدث أية تأثيرات بيولوجية على جميع الكائنات الحية ، فقد لا يؤثر المركب على الحشرات ، على سبيل المثال ، ولكنه يحدث تشوهات على النباتات ، أو سرطانات في الإنسان والحيوان ، أو يكون له فعل دوائى نافع ، وهكذا كما يتضح من النقاط الآتية :

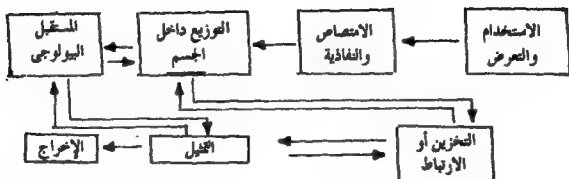
## Biological Activity

### ١ - النشاط البيولوجي

من الثابت أن الكائن الحى يتربك من نظام ديناميكى كيميائى ، وهو يؤدي وظيفته في الحياة بفعل العديد من التفاعلات الكيميائية المعقدة ، والتي تحدث باستمرار ، ودون انقطاع ، ولكن في توازن دقيق لا يملك معه الباحث سوى الأنهار بقدرة الخالق سبحانه وتعالى العمل القدير من له في خلقه شعور . ومن الطبيعي أن تواجه أى جسم غريب أو مركب كيميائى ، بما فيه المبيد أو السم ، في هذا النظام المحكم التوازن لابد أن يؤدي إلى إحداث خلل ، وبدرجات متفاوتة ، في هذا النظام الحيوى . ويحدث الخلل نتيجة لعمليات التثبيط ، أو التنشيط ، أو التداخل مع واحد أو أكثر من التفاعلات البيوكيميائية ، أو المكونات الجسمية التي تلعب دوراً رئيسياً في استمرار الحياة . والمركب الذى يحدث هذا الخلل يطلق عليه « المركب ذو النشاط البيولوجي » . وتؤدي معرفة مكان تأثير المادة الغريبة « Critical Site » ، وكذا ميكانيكية تفاعل المركب إلى إمكانية قياس درجة النشاط الحيوى بصورة مباشرة عن طريق قياس درجة تثبيط ، وتنشيط نظام إنزيمى معين داخل الجسم . ولقد جرى العرف في حالة مبيدات الآفات أن يقاس نشاط المركبات بتقدير النسبة المئوية للكائنات الحية التي ماتت بتأثير المبيد ، دون حاجة لمعرفة طريقة التأثير Mode of action على المستوى الجزيئى . وفي حالة التثبيبات التي تسببت بفعل المبيدات الفوسفورية العضوية ، فإن التأثير الحيوى يظهر ويتأكد من خلال الفشل في عملية التنفس ، وهو تأثير ظاهرى ، بينما النشاط الحيوى الحقيقي لهذه المركبات يقع في نطاق تثبيط نشاط إنزيم الأسيتايل كولين إستريز .

وكما سبق القول .. فإن الدراسات التي تتناول الربط بين النشاط البيولوجي والتركيب الكيميائى معقدة جداً ، وحتى وقتنا هذا مازالت تعتمد - في المقام الأول - على الملاحظات التجريبية . ويمكن الحصول على هذه العلاقة من تتابع الأحداث ، بداية من التطبيق أو التعرض للمادة السامة ، حتى وصولها لمكان التأثير « المستقبل البيولوجي » « Biological receptor » ، والتفاعل معه وإحداث الضرر السيسى ، كما يتضح من شكل (٢-١) :

وهناك العديد من العوامل التي تتنافس من أجل الاحتفاظ بالمركب الكيميائى ، والحيولة دون وصوله أو تعطيل وصوله إلى مكان التأثير البيولوجي . ومن أهم هذه العوامل :



شكل ( ٢ - ١ ) : العوامل التي تعرض سبل المبيد من وقت المعاملة وحتى وصوله للهدف والصلص منه .

١ - تعطيل نفاذية وانتقال المركب إلى مكان التأثير .

٢ - عمليات التمثيل المدمى .

٣ - التخزين والارتباط في الأنسجة الخاملة .

٤ - التخلص من المركب بوسائل الإخراج المختلفة .

وتتوقف أهمية ودور كل عامل من الأربعة على الصفات الطبيعية والكيميائية للمادة الغريبة . وخلاصة القول إن المركب الكيميائي لا يجب أن يكون ذا تركيب كيميائي يجعل له مقدرة على التفاعل مع المستقبل الخاص به فقط ، حيث لكل مركب أو مجموعة من المركبات المناظرة « مستقبل متخصص » Specific receptor ، بل يجب أن تكون له صفات تركيبية تسمح له بالتغلب على العوامل الأربعة السابقة ، والتي تتوق وتمنع وصوله لمكان التأثير .

ولإجراء الدراسات المتعلقة بالتركيب الكيميائي والنشاط البيولوجي يتم نزع أو فصل العضو أو النسيج من الكائن الحي ، أو الحصول على الإنزيم المستهدف وتنقيته والاحتفاظ به في صورة حية ، دون أية تغيرات في المحاليل الفسيولوجية المعنية ، ثم يضاف له المركب محل الدراسة خارج النظام الحيوي للكائن . ويطلق على هذه الطريقة *In Vitro* ( خارج النظام ) ، وهي تتم تحت ظروف أقل تعقيداً ، حيث تحدث ملامسة مباشرة للمركب مع مكان التأثير البيولوجي . وتفيد هذه الطريقة في تحديد طبيعة المستقبل . وقد ثبت أن معظم السطوح المستهدفة من قبل مبيدات الآفات ثلاثية الأبعاد . ويعتمد نشاط أى مركب كيميائي خارج الكائن الحي في البداية على الصفات الفراغية للمركب ، خاصة الحجم ، والشكل ، والوضع الفراغي الكيميائي للجزيء . وهذه الصفات هي التي تحدد الوضع النسبي للمجموعات المستبدلة التي من خلالها يتم الارتباط أو التفاعل مع المستقبل البيولوجي . ويحدث العديد من التفاعلات الكيميائية بين المبيد والمكونات الخلوية ، بداية من تكوين

الروابط الاشتراكية غير العكسية إلى تكوين المعقدات العكسية ، كما في حالة الروابط الأيدروجينية ،  
-ى فاندرفالسى ، والروابط الكارهة للماء .

حدث النشاط البيولوجى الخالى إنا كان حجم الجزىء والوضع الفراغى الكيمىائى للمبيد  
يسمحون له بالاقتراب والوصول والارتباط بسطح المستقبل البيولوجى المتخصص . وكذلك يجب  
أن تكون للمبيد خواص معينة تسمح له بعبور واجتياز واحد أو أكثر من الأغشية الدهنية ، أو  
الحواجز غير المنفذة للأيونات ، والى تتمتع من الوصول لمكان التأثير . وبناء على هذا الوضع أصبح  
واضحاً أن الخواص الطبيعية للمركب يمكن أن تؤثر بدرجة كبيرة مميزة على النشاط الحيوى ، حتى  
لو كان المركب يملك جميع المتطلبات التركيبية الكيميائية لإحداث الفعل السام . ومن أمثلة الخواص  
الطبيعية ، معامل توزيع المركب بين الليبينات والماء ، والتفرق الأيونى ، والى ثبت دورها الهام  
والمؤثر على النشاط البيولوجى . وفى العديد من الحالات يكون مكان التأثير بعيداً عن مكان المعاملة  
أو التعرض للسّم ، ومن ثم لابد من نفاذية المركب من خلال الأنسجة المختلفة ، مثل : جلد  
الثدييات ، وطبيعة الكيوتيكال السطحية المحية للدهون فى الحشرات ، والجدر السيلولوزية للخلايا  
النباتية . وبعد نفاذ المركب فى هذه الأغلفة الخارجية ( الوسيلة الأولى للدفاع ) يجب أن يتحرك  
بحرية وبمعدل نسى خلال العديد من الأغشية الدهنية البروتينية ، حتى يصل لمكان التأثير ويتفاعل  
معه . وتجدر الإشارة إلى أن المركب أثناء الانتقال يتعرض لفعل الأحماض القوية ، كما فى العصير  
المعدى للثدييات ، أو لفعل القلويدات ، كما فى أمعاء يرقات حرشفية الأجنحة . كما يجب أن يكون  
المركب قادراً على مقاومة عوامل الهدم الأنيليرى بواسطة إنزيمات التحلل المائى ، وكذلك يتجنب  
المركب الارتباط مع المواد البروتينية وتلك المحية للدهون فى الوسط الموجود به داخل جسم الكائن  
الحى .

ولهذه الأسباب يجب الاحتياط والحذر فى افتراض أو تخمين التأثير المحتمل داخل الكائن الحى ١١  
vivo لأى مركب كيمىائى ، استناداً إلى التأثيرات التى أسفرت عنها التجارب فى الخارج . وتشير  
النتائج أنه فى أغلب الأحوال يكون المركب ذو النشاط البيولوجى فى الخارج عديم النشاط عند  
تطبيقه على الكائن الحى السليم . وفى الجانب الآخر تؤدي عمليات التمثيل والتحويلات داخل الجسم  
إلى تكوين مركب أو مركبات ذات نشاط بيولوجى أعلى مما يحدته المركب الأصلى فى الخارج . وعلى  
سبيل المثال .. مبيد البلاتيون غير نشط كمتناض للكولين إستريز خارج الجسم ، بالرغم من سميته  
الشديدة داخل الجسم نتيجة للأكسدة وتحوله إلى البىرالوكسون الشديد المناهضة لهذا الإنزيم .

## Absorption and distribution

## ٢ - الامتصاص والتوزيع

لكى يعطى المركب الكيمىائى تأثيره البيولوجى يجب أن يكون قادراً على النفاذ خلال العديد من  
الحواجز المتتالية ، بداية من معاملة الكائن الحى ، حتى وصوله للمستقبل الكيمىائى ، وبذلك يمكن

تفسر عدم إحداث التأثير السام داخل الجسم للمركبات الفعالة خارجه نتيجة لعدم احتوائها على الصفات الطبيعية والكيميائية التي تسمح لها بالعبور خلال واحد أو أكثر من الحواجز البيولوجية ، والتي يمكن تقسيمها إلى :

١ - الحواجز الخارجية External barriers .

٢ - الحواجز الداخلية Internal .

والخارجية تشمل كيوبيكل الحشرة ، وجلد الثدييات ، والأغشية البكتيرية ، والكيوتيكل الخارجي للنبات ، ويطلق عليها الحواجز الفشائية . والحواجز الداخلية تشمل الأغشية التي تحيط بالأعضاء الداخلية ، مثل : النسيج الطلائى في المعدة والأمعاء ، وسائل البلازما المحي الشوكى في الثدييات ، والنسيج الطلائى للمعى الأوسط وغلاف العقد العصبية في أنواع الحشرات المختلفة . وهذه الأغشية لا تحمى الأنسجة الرقيقة فقط من التلف الميكانيكى ، ولكنها تؤدي وظيفة في غابة الأهمية تتمثل في اختيار المواد التي يسمح لها بالمرور . وهناك أغشية أخرى تحيط بخلايا الأنسجة والأجسام المحلوة ، مثل : الميتوكوندريا ، والنواة .

## Membrane penetration

### ( أ ) التغلغل خلال الأغشية

تتركب معظم الأغشية البيولوجية من طبقة مزدوجة من الليبيدات مغطاة من الجانبين بطبقة من البروتين . وتكون الجزيئات الدهنية في وضع عمودى على سطح الغشاء . والنهايات ائبة للماء ترتبط بمجموعات على البروتين . وقد ثبت أن مقدرة أى مركب على النفاذ تعتمد بدرجة كبيرة على معامل التوزيع بين الدهون ، والماء . والمركب الغريب المحب للدهون lipophilic يمر من الأغشية بعملية الانتشار البسيط ، وتبدأ بالمرور من الوسط المائى إلى الوسط الدهنى للغشاء ، وإلى حد معين يتوقف على معامل التوزيع السابق الإشارة إليه ، ثم يحدث الانتشار التدرجى عبر الغشاء ، ثم تنتقل المادة إلى الوسط المائى على الجانب الآخر طبقاً للقوانين الطبيعية المحكومة بالتوازن التوزيع . ويستمر التحرك عبر الغشاء ، وعند الاتزان يكون تركيز المادة على جانبي الغشاء مساوياً للوحدة ، وهذه النسبة نادراً ما تحدث مع المواد القليلة الذوبان في الدهون . والمركبات العضوية القطبية القليلة الذوبان في الدهون تنفذ من الغشاء بصحبة المواد التي تتأين تأيناً كاملاً سوف تتأثر أثناء مرورها إذا لم تحتمل على مجموعات محبة للدهون .

ومن المعروف أن العديد من المبيدات تكون أحماض أو قواعد متأينة ، ودرجة التأين تؤثر في ثابت التوزيع ودرجة حموضة الوسط المحيط . وبالرغم من أن الخواص الطبيعية السالفة الذكر ( التوزيع والحموضة ) تعطى مؤشراً يفيد في التنبؤ بمعدل نفاذية المركب الغريب تود التنبيه إلى أن الأغشية البيولوجية لاتعمل كحواجز مطلقة لجميع الجزيئات المتأينة ، ولكن يمكن القول إن تأثيرها نسبي . وعلى سبيل المثال .. مناهضات إنزيم الكولين إستريز الفوسفورية والكلرباماتية لكى تحدث فعلها

الإبداء لابد أن تمر خلال غلاف العقدة العصبية ، وهذا يتوقف على اخواص الطبيعية والكيميائية للتركيب

ولقد درس تأثير حجم الجزءء على معدل النفاذية خلال العقدة العصبية ، ولقد اتضح أنه عند تغير المجموعات الألكيلية في السلسلة الجانبية للمركب دون تغير القطر الجزيئى تزداد النفاذية بزيادة عدم القطبية . وفي الحالات التى يزداد قطر الجزءء نتيجة لزيادة المجموعات الجانبية يحدث نقص فى معدل السريان عند التغير من ( ك يد ٣ ) إلى ( ك يد ٩ ) ، وحدث العكس ، حيث زادت النفاذية فى المركب ذى ( ك يد ١١ ) ، وهذا-معناه أن الزيادة فى عدم القطبية أكبر من الزيادة فى قطر الجزءء . من هذه الدراسات ثبت أن غلاف العقدة العصبية فى الحشرات يقلل نفاذية المواد المتأينة بمقدار من ٥ - ١٥ ضعف ، وهذا سبب انخفاض سمية كثير من المواد المتأينة والقابلة للتأين ( مشططات الكولين إستريز ) فى الحشرات ، بينما هذه المواد ذات سمية عالية على الثدييات ، نظراً لأن نظام الأستيل كولين - كولين إستريز فى هذه الكائنات غير محمى بحاجز أيونى . وعلى سبيل المثال : فإن مركب الأميتون ذا الحموضة ٨,٥ يظهر سمية على الفئران تعادل ٣٣٠ مرة لما يحدثه على الذبابة المنزلية . وهذا يفسر على أساس النفاذية الضعيفة نسبياً للأميتون المتأين . وهناك بعض مركبات الكربامات المتأينة ، والتى لها سمية منخفضة للحشرات ، بالرغم من النشاط العالى لهذه المركبات كمناعضات لإنزيم الكولين إستريز خارج جسم الكائن الحى *in vitro* . ولقد ثبت أن مركبات النيكوتينويدز التى لها قيم من ٧,٤ - ٩ ذات نشاط إبداءى تجاه الحشرات ، والمركبات القاعدية تنفذ بصعوبة عند الحموضة الفسيولوجية .

## Integumental membrane

( ب ) النفاذية خلال الجلد

كما سبق القول إن المركب لابد أن ينفذ خلال الحاجز الخارجى لكى يحدث التأثير السام . ومن الثابت اختلاف طبيعة الجلد الخارجى بدرجة كبيرة فى الكائنات المختلفة . وعموماً .. أثبتت الدراسات أنه يتكون من طبقة خارجية محبة للدهون ( غير حية ) ، وأخرى غير محبة للماء ، أى أكثر قطبية . وتشابه طبقة الجلد الخارجية أو البشرة فى جلد الثدييات لحد كبير طبقة الكيوتيكل السطحية فى الحشرات ، وكذلك الطبقة الشمعية لكيتين النباتات . كما أن نسيج الأدمة فى الثدييات يماثل الكيوتيكل السطحى والخارجى فى الحشرات ، حيث يحتوى كل منهما على أنسجة منفذة بدرجة معينة من القطبية . وتترى السمية المنخفضة لمركب الد.د.د.ت على الثدييات عن طريق الجلد إلى عدم قدرة هذا المركب على النفاذ خلال الجلد . ومن الغريب أن نصف فترة الحياة لهذا المركب فى الفئران والعراصرير متائلة ( ٣٦ ساعة ) ، بمعنى أن الاختلاف فى السمية لاينشأ عن عملية النفاذ ، ولكنه يرجع إلى الاختلاف فى معدل تمثيل الد.د.د.ت فى الحيوانات والحشرات . وعموماً .. يمكن القول إن النفاذية خلال جلد الحشرات تزداد بزيادة قابلية المركب للذوبان فى الدهون . وتؤدى إذابة المركبات العضوية ذات القطبية العالية فى الأسيتون إلى زيادة معدلات نفاذيتها خلال جلد



الحشرة بدرجة تفوق نفاذية المبيدات العديدة القطبية كالـ د. د. ت .

وبخلاصة القول إن المركب لا بد أن تكون له درجة اتزان معينة بين معدل الإذابة في الدهون والماء و Hydrophile-Lipophile balance (HLB) ، فالمليد ذو القطبية العالية لا يمر من الجدار الخلوي للكائن ( المحب للدهون ) إلا إذا أذيب في مذيب مناسب ، بينما المادة غير القطبية تقتل في الوصول لمكان التأثير داخل الجسم ، حيث الوسط قطبي .

### Storage and binding

( جد ) التخزين والارتباط

من المعروف أن المبيدات الكلورينية ، مثل الـ د. د. ت ، وهي محبة للدهون تنتقل من سوائل الجسم المائية إلى الأنسجة الشحمية ( الدهنية ) . ومن الطبيعي أن تخزن في الدهون ، ومن ثم يقل التركيز وبذلك لا تحدث السمية ، وتتوقف الكمية المخزنة على كمية المبيد في الدم ، وكذلك على كمية الدهن . وبعض المواد النشطة بيولوجياً قد تتحد أو ترتبط مع بروتينات البلازما ، مما يؤثر على درجة التأثير البيولوجي وطول فترة التأثير . والاتحاد مع أماكن الارتباط البيولوجية عملية عكسية ، حيث توجد الصورة المرتبطة وغير المرتبطة في حالة اتزان في جميع الأوقات .

### ٣ - التفاعلات بين التركيب الكيميائي والمستقبل

#### Chemical receptor Interactions

يعتبر التفاعل بين المركب الكيميائي والمستقبل البيولوجي من أهم العوامل التي تحدد وصول المركب للهدف وإحداث التأثير السام . ومن الثابت أنه قبل أن يتم هذا التفاعل يجب أن تكون للمركب مقدرة على الاقتراب من أماكن معينة ومتخصصة على سطح المستقبل . وهذه الأماكن غالباً ما تكون مراكز وظيفية لبروتينات الإنزيم المستهدف ، ولا بد أن تكون للمبيد صفات تركيبية معينة ، حتى يحدث تلائم وتكامل للمركب مع سطح الإنزيم الذي يحدث عنده التفاعل . ومن أهم هذه الصفات حجم وشكل الجزيء ، والوضع الفراغي ، وكذلك التوزيع الإلكتروني . ولا بد من احتواء المركب على مجاميع كيميائية قابلة للاتحاد أو التفاعل مع المجاميع المتخصصة على سطح الإنزيم . وهناك قوى متعددة للارتباط بين المبيد والسطح ، منها :

#### Ionic Forces

( أ ) القوى الأيونية

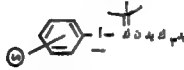
الإنزيم بروتيني التركيب ، ويحتوي على عدد من المجموعات القابلة للتأين عند درجة الحموضة الفسيولوجية ، ويحدث الجذب الكهربي بين الأجزاء ذات الشحنة المعينة من سطح الإنزيم والمبيد في المكان المحتوي على شحنة مختلفة . وهذا الجذب الكهربي يلعب دوراً هاماً في ربط الإنزيم مع مادة التفاعل Substrate-Enzyme binding . ويحدث ذلك أثناء التحليل المائي للأستاتيل كولين في وجود إنزيم كولين إسترزيف الذي يحتوى سطحه على مكان أنيوني يرتبط بقدرة النيتروجين الرباعية الموجودة في

الأسيتايل كولين ( المجموعة الكاتيونية ) . ولقد أوضحت الدراسات أن النشاط البيولوجي للمركب تتحدد درجته بطول المسافة بين الموضع الأنيوني والإستراتي . فالركب الناهض للنشاط الإنزيمي بدرجة كبيرة لابد أن يحتوي على مجموعة كاتيونية على مسافة معينة من المكان الإستراتي . وتظهر هذه الحقيقة إلى حد معين مع كل من المييدات الفوسفورية العضوية والكاربامات . ومن المحتمل أن النشاط البيولوجي للتيكوتين ومركباته يعتمد إلى حد كبير على التشابه بين تركيبها والأسيتايل كولين ، ومن ثم تكون له القدرة على الارتباط بالمكان الأنيوني عن طريق الجذب الكهربي .

( ب ) قوى فاندر فالس والروابط الكارهة للماء

### Hydrophobic bonding and Van der Waals Forces

يرجع الجذب بين المجموعات غير القطبية إلى قوى فاندر فالس . ويزداد الارتباط عندما تقترب المجموعات المتفاعلة مع بعضها . ودور هذه القوى في النشاط البيولوجي غير محسوس ، بينا الارتباط الكاره للماء ذو أهمية كبيرة في تفاعل الجزيئات الصغيرة مع المستقبلات البيولوجية . وهذا الارتباط ينتج من طرد جزيئات الماء بين مجموعتين كارهتين للماء . ولقد أثبتت الدراسات أن النشاط التثبيطي يزداد بزيادة طول السلسلة الألكيلية ، ويصل النشاط البيولوجي أقصاه في المركبات ذات الست ذرات كربون ، وبعد ذلك يظل النشاط ثابتاً بالرغم من زيادة طول السلسلة الكربونية . وترتبط مقدرة المييدات الفوسفورية في تثبيط الكولين إستريز بالقابلية العالية لذرة الفوسفور تجاه الإلكترونات- وتحسن هذه الخاصية بوجود بعض المجموعات التي لها قدرة على سحب الإلكترونات ، مثل P-nitrophenol في البارالوكسون . ومرة أخرى نحدد هذه الخاصية قدرة المركبات على الارتباط بالجزء المحب للنواة Nucleophilic على المركز النشط . ولا يشترط وجود هذه الخاصية إذا كانت السلسلة الجانبية تحتوي على مجموعة كاتيونية قادرة على الارتباط بالمكان الأنيوني على سطح الإنزيم ، وتبدو المركبات التي لا تحتوي على المجموعة الكاتيونية ( دون صفات إلكتروفيلية ) شاذة ، حيث إنها تحدث نشاطاً عالياً للكولين إستريز . وقد استنتج أن التثبيط العالي لمركبات الفوسفات الألكيلية والفوسفورثيولات ينتج من الارتباط الكاره للماء القوي على سطح الإنزيم ، ولقد انضج أن النشاط التثبيطي لمركب الفينيل - ن - ميثايل كاربامات على إنزيم الكولين إستريز يرتبط بدرجة كبيرة بالملازمة الجزيئية للمكان النشط ، وكلما زاد حجم الألكيل المستبدل ( ر ) على حلقة الفينيل ، يزيد من النشاط التثبيطي . وفي جميع الحالات وجد أن الاستبدال في الموضع ٥ ميثا ٥ على الحلقة هو الأمثل . وقد ثبت أن الارتباط قد يحدث بمنطقة تبعد ٥ أنجستروم عن المركز النشط . وقد افترض أن مكان ارتباط الألكيل مماثل للمكان الأنيوني للإنزيم ، والاتحاد ناتج من رابطة فاندر فالس ، وهذا هو نفس المكان المسؤول عن ارتباط الألكيل فوسفات ، والذي يعد بمسافة ٤ أنجستروم من المركز الإستراتي شكل ( ٢ - ٢ ) .



شكل ( ٢ - ٢ ) : التركيب العام لمركبات الفينيل - ن - ميثيل كاربامات .

و خلاصة القول إن الإحالات الكلوهه للماء ه هيدروفوبية ه يمكن أن تحسن من مقدرة المركبات على أن ترتبط ، وبالتالي تتفاعل مع المستقبلات البيولوجية بدرجة ملحوظة من خلال قوى فاندرفالس والهيدروفوبية ، وفي بعض الحالات كما في الفوسفات الألكيلية قد يعوض هذا التحسن عدم تفاعل المجموعة الوظيفية .

#### Dipole - dipole

#### ( ج ) تفاعلات الأزواج القطبي

بالإضافة إلى الجذب الكهربي بين الجزيئات والمستقبلات التي تحمل شحنة عكسية ، فإنه يمكن أن يحدث جذب إلكتروستاتيكي من خلال الأزواج القطبي للأقطاب المشحونة بشحنتين مختلفتين تنأى من وجود مركزين ، أحدهما غنى ، والآخر فقير في الإلكترونات على كل من المستقبل والمركب الكيميائي المتفاعل . ومن أهم هذه التفاعلات تكوين الرابطة الأهدروجينية . وقد تكون معقدات مشحونة نتيجة للارتباط الجزيئي بين المركبات التي تعطي إلكترونات ، والأخرى التي تستقبلها ، وهذا يحدث مع بعض المبيدات الكلورينية التي تؤثر على الوظائف العصبية في الحشرات والثدييات ، حيث إن الـ د. د. ت يمكن أن يتحد مع بعض مكونات الحبل العصبي في الصرصور . وثبت أن مقاومة الصرصور الألماني لفعل الديلترين ترجع إلى نقص قدرة المركب على الارتباط بالمكونات العصبية في الحشرة المقاومة .

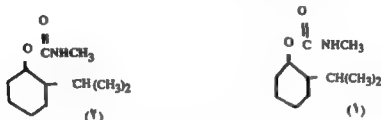
#### Covalent bonds

#### ( د ) الروابط الاشرائية

وجد أن المواد القادرة على التفاعل مع المستقبل من خلال تكوين الروابط الاشرائية لها تأثيرات سامة عالية للعديد من صور الحياة ، كما في المواد المؤكسدة ( الخردل الكبريتي النيتروجيني - ألكيل ميثان سلفونات - إيثيلين أمين ) ، والتي تستخدم كعمقات كيميائية ، أو لعلاج السرطانات .

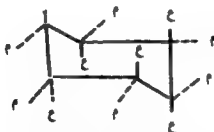
شكل وحجم الجزيء Molecular shape and size من أهم العوامل التي ترتبط بالنشاط البيولوجي للمركب . ولقد أثبتت الدراسات أنه لكي يبدأ النشاط البيولوجي لابد أن يتناسب المركب سطح المستقبل . وفي بعض الحالات يتوقف النشاط على وجود الحلقة العطرية المسطحة ، وهذا هو سبب قلة نشاط المركب ( ١ ) بمقدار ١٠٠٠ مرة أقل من المركب ( ٢ ) تجاه إنزيم الكولين استيريز .

شكل (٢-٣) وفي مركبات الفيناييل كاربامات وجد أنه في حالة استبدال الهالوجين ، فإن النشاط الشيطاني والسمية على الكولين إستريز ترتبط أو تزداد بزيادة قوى فاندر فالس لذرة الهالوجين ، خاصة في الوضع أورثو ، مما يؤكد أهمية الملازمة الجزيئية للكلورامات مع المكان المنشط للإنزيم . ومبيدات الكلور الحلقية « السيكلوداين » من أحسن الأمثلة عن أهمية الشكل والحجم الجزيئي للنشاط البيولوجي . ولقد ثبت أن وجود مركزين ذوى كهربية سالبة في هذه المركبات ضرورى لإحداث التركيب الفعال . وفي مركب الديلدرين ثبت أن مشابه الـ *exo-epoxide* أكبر سمية على الذباب المنزلى بحوالى ٦ مرات من المركب المشابه *endo-epoxide* .



شكل (٢ - ٣) : العلاقة بين شكل وحجم جزيء المبيد على مقدرة تثبيط نشاط أنزيم الأسيتيل كولين إستريز .

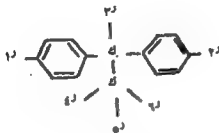
والاختلاف الكبير في القدرة الإبادة لمشابهات الهكساكلورسيكلوهكسان يوضح أهمية شكل وحجم الجزيء في تقدير النشاط البيولوجي ضد الحشرات المستهدفة . فالاستبدال على ذرات الكلور الست في الجزيء يمكن أن يحدث في مستوى الحلقة ( م ) ، أو عمودياً ( ع ) ، لذلك فإن المشابهات تتوقف على وضع ذرات الكلور الست في الحلقة . ومن المشابهات العديدة توجد المشابهة « جاما » ، حيث توجد ذرات الكلور في الترتيب ع ع م م ع ع ، وله نشاط إبادة ملحوظ شكل (٢-٤) .



شكل (٢ - ٤) : أثر وضع ذرات الكلور على حلقة البنزين والفاطية .

ومن الممكن أن يتكون مركزان سالبا الكهربية من الوضع الفراغي للذرات الكلور في مستوى الحلقية والعمودية عليها . وطريقة إحداث الأثر السام لهذه المركبات يرتبط بالمقدرة على التفاعل مع مكونات الجهاز العصبي المركزي . ويبدو أن إحداث القتل يرتبط بالحجم الكلي والترتيب الفراغي لهذه المركبات بما يحدد مقدرة المركزين السالبين على الاقتراب من بعض المراكز الموجودة على المستقبلات Receptors . والدراسات الحديثة للعلاقات بين التركيب والنشاط على عدد كبير من مشتقات الـ d.d. ت تؤكد أن النشاط الإيادي لهذه المركبات يرتبط أيضا بحجم وشكل الجزيء ، والفاعلية ترتبط بدرجة ملحوظة بطبيعة المجموعات الاستبدالية من ١ حتى ٦ .

والاستبدالات من ٣ حتى ٦ تؤدي إلى تكوين مركبات مختلفة الفاعلية والسلوك تحتوي على واحد أو أكثر من المجموعات : أيروجين - فلور - كلور - بروم - ميثايل - ميثوكسي - نيترو - سيانو .. أما الاستبدالات في المجموع ١ ، ٢ ، غالبا ما تكون مجموعات صغيرة غير قطبية ، مثل : الفلور ، والكلور ، والبروم ، والميثوكسي ، والأيزوكسي ، والإيثايل حتى يمكن الحصول على أقصى فعالية ونشاط إيادي (شكل ٢-٥) .

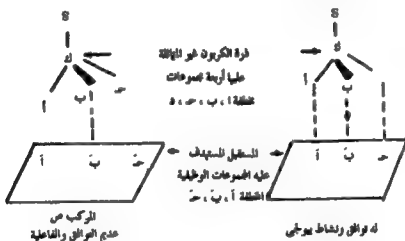


شكل ( ٢ - ٥ ) : أثر المجموعات الاستبدالية على فعالية الـ d.d. ت .

الكيمياء الفراغية Stereochemistry : الترتيب الفراغي الكيميائي لأي مركب له نشاط بيولوجي يعكس بوضوح الفراغ الكيميائي لسطح المستقبل من مفهوم ضرورة حدوث مواءمة بين المركب والمستقبل target site . وإذا وجدت اللادة في أكثر من ترتيب فراغي يلاحظ أن مشابهاً واحداً فقط هو القادر على إحداث الاستجابة والفعل البيولوجي . ومن الثابت أن المشابهات الخاصة بالمركب الواحد تختلف في احتلال المجموعات الاستبدالية لمواقع مختلفة في الفراغ ، والتيخصص أو الوضع الفراغي يفسر طبيعة وميكانيكية التفاعلات بين المركب ( المييد ) والمستقبل ( في الآفة المستهدفة أو الكائن الحي ) . وسنتناول باختصار التفاعلات بين المركب ( المييد ) والمستقبل ( في الآفة المستهدفة أو الكائن الحي ) . وسنتناول باختصار شديد التشابه الضوئي والمهندسي :

أ - التشابه الضوئي Optical isomerism : المركبات التي تحتوي على ذرة رباعية التكافؤ ، ومرتبطة بأربع مجموعات استبدالية مختلفة يوجد لها مشابهان يطلق عليهما Enantiomorphs ، أحدهما صورة للآخر في المرآة . الأول يسار ، انحراف الضوء المستقطب إلى اليمين ( + ) ، والآخر إلى اليسار ( - ) ، وكذلك يوجد لكل مشابه ترتيب فراغي معين وواحد يجعله يتلاءم مع السطح المستقبل .

وبشكل (٦-٢) يوضح هذا الوضع ، فإذا كانت الاستجابة البيولوجية للمركب تعتمد على المجموعات الطرفية أ ، ب ، جـ ، والتي تتلاءم مع المجموعات الوظيفية أ ، بـ ، جـ الموجودة على سطح المستقبل ، فإن المشابه هو الذي يملك التوافق ، وبالتالي يحدث الفعل البيولوجي ، بينما المركب من غير قادر على إحداث التفاعل :



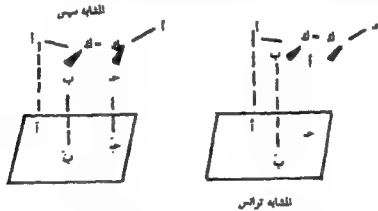
شكل (٦ - ٢) : العلاقة بين الترتيب الفراغي للمزيد والتوافق مع الهدف والفاعلية .

وإذا ارتبط النشاط البيولوجي بارتباط المركب بالمستقبل خلال مجموعتين فقط من المجموعات الاستبدالية ، فإن المشابهن يحدثان استجابة بيولوجية . ومن أمثلة المركبات التي لها مشابهن ضوئية ذات نشاط وفعالية مختلفة تلك التي تتواجد طبيعياً ، حيث إن المشابه الطبيعي وحده يحدث الأكثر البيولوجي بمقدار ١٥ - ٢٠ مرة أكثر من المشابه الآخر الذي لا يتواجد طبيعياً ، كما في مركبات Epinephrine ، ونفس الشيء في مركبات اليرثريانات ، حيث وجد أن أقصى نشاط يرتبط بالصورة الدكسترو المستقطبة للضوء ناحية اليمين D-Forms ، والتي توجد في النباتات . والعكس وجد في حالة النيكوتين ، حيث إن مشابه الليفو المستقطب للضوء ناحية اليسار L-Forms أكثر نشاطاً مع الدكسترو ، وهنا يوضح أن الاختلاف بين المشابهن يتوقف على نوع الكائن الحي وطبيعة المركب .

وربما ينتج النشاط الضوئي للمبيدات الفوسفورية في وجود مركز غير متماثل في المجموعة التاركة ،

وفي حالة مركبات الفوسفات ينتج من وجود أربع مجموعات مختلفة مرتبة حول ذرة الفوسفور المركزية ، ومن الثابت وجود فروق في السمية والمقدرة على تثبيط إنزيم الكولين إستريز بين الصور الضوئية المختلفة . ففى أحد مشتقات الإيثايل فوسفونوثيرولات تزيد مقدرة مشابه الليفو بمقدار ١٠ - ٢٠ مرة عن الدكسترو ، بينما حدث العكس مع مشتقات الميثايل فوسفونوثيرولات . ولقد أوضحت البحوث الحديثة ارتباط السمية القصوى لليد الملائين والملاؤوكسون بمشابه الدكسترو .

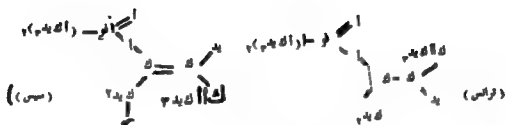
(ب) التشابه الهندسي Geometrical isomerism : ثبت وجود فروق كبيرة في النشاط البيولوجي بين المشابهات الهندسية . فالمشابهان سيس Cis وترانس trans يختلفان عن بعضهما في الخواص الطبيعية ، مثل : الذوبان في الماء ، ومعامل التوزيع ، كما أن الفروق في الفعالية البيولوجية قد ترجع إلى التغيرات في معدلات النفاذية والانتقال إلى مكان التأثير . والاحتمال الأكثر قبولاً أن الاختلافات البيولوجية بين سيس وترانس يمكن أن ترجع لترتيب الثلاث الأبعاد لجزء أحد المشابهات ، بما يجعله يتواءم تركيباً مع مناطق معينة على سطح المستقبل ، كما في شكل (٧-٢) .



شكل ( ٧ - ٢ ) : العلاقة بين المشابهات الهندسية والنواتج مع الهدف والفاعلية .

وهناك حالات يعتمد التفاعل البيولوجي فيها على ارتباط مركزيين فقط في المركب ( المشابه ) مع مركزيين على سطح المستقبل ( أ ، ب ) ، فمن المحتمل أن يحقق كلا المشابهين فعالية متشابهة لتشابه أ ، ب مع أ ، ب ، في المشابهين . وفي حالات أخرى يستلزم تحقيق النشاط البيولوجي ارتباط ثلاثة مراكز في كل من المشابه و سطح المستقبل وهناك يكون المشابه سيس فقط فعالاً بينما الترانس عديم الفعالية . ومن المركبات الفوسفورية العضوية : الفوزدرين واليوماليل ( شكل (٧-٢) ) .

ولقد ثبت أن المشابه سيس للفوزدرين أكثر سمية بمقدار من ٢٠ إلى ٥٠ مرة ، كما في المشابه ترانس ضد الفئران والذباب المنزلي على التوالي . والفرق في المقدرة على تثبيط إنزيم الكولين إستريز بينهما ١٠٠ مرة . وعلى النقيض من ذلك .. تساوت سمية مشابهي اليوماليل ، وكان الفرق طفيفاً في التأثير على الإنزيم . والمسافة الموجودة داخل الجزيء بين مجموعة « الفوسفوريلوكسي » ومجموعة

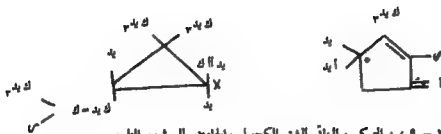


الكربوميثوكسي، هي التي تحدد مدى مواءمة المشابه للارتباط بالمستقبل وإحداث الفعل البيولوجي. ولقد أثبتت الدراسات أن المسافة المثلى ٥ أنجستروم، كما في السيس فوزدين، وكان مع مشابهى البوابل ١,٨ أنجستروم. ومع مشابه الترانس فوزدين وجدت المسافة ٣,٣ أنجستروم فقط، مما يمنع ذرة الفوسفور من الارتباط عند الوضع الإستراني، وبالتالي يحدث نقص في نشاط تثبيط الكولين إسترز، حيث إن التجاور القريب لمجموعة الكربوايزوكسي الكبيرة مع ذرة الفوسفور يمكن أن ينتج عنه تلاخل فراغي مع تفاعل الفسفرة عند الوضع الإستراني.

**ثانياً : النشاط والفاعلية الكيميائية**

### Chemical reactivity





شكل ( ٢ - ٩ ) : التركيب الباقى للشفق الكحولى والحامض للبيورين الطبقى .

البيورينون ر : ك يد ك = أ ك يد ك يد ك يد ك يد ك يد ك  
 كريداتيميك ر = ك يد ك  
 البيورينك ر = ك أ ك ك يد ك

بمستقبلات خلوية متخصصة ، أو من وجودها الطبيعي في الوسطى الحيوى . وتوجد مواد أخرى يتوقف نشاطها البيولوجى على التفاعل الكيميائى مع مجموعات وظيفية متخصصة على السطح المستقبل ، وعادة تكون رابطة اشتراكية نتيجة للتفاعل . وترتبط درجة النشاط البيولوجى لهذه المركبات بالصفات التركيبية للذرة أو مجموعة متخصصة في الجزيء ، والتي من خلالها يحدث التفاعل مع المستقبل . ومن أوضاع الأمثلة على هذا الوضع تثبيت نشاط الكولين إستريز بالمبيدات الفوسفورية العضوية . والتثبيت ينتج من الهجوم الإلكتروني للذرة الفوسفور على الجزء الغلب للنواة « النيوكليولى » في المركز النشط للإنزيم . والتفاعل التالى يبين فسفرة الإنزيم من خلال تكوين



رابطة اشتراكية ، وتطلق المجموعة ( س ) من المركب الفوسفورى . وتعتمد عملية التثبيت إلى مدى كبير على الصفة الإلكترونية للذرة الفوسفور ، والتي تحدد المجموعات المرتبطة بها ، ونظراً لأن التحلل القلوى للمبيدات الفوسفورية يحدث بنفس الميكانيكية السابق الإشارة إليها ( هجوم ثيوكلوفيلى بواسطة مجموعة الأيدروكسيل على ذرة الفوسفور الإلكترونية ) ، فقد لوحظ وجود علاقة خطية بين ثوابت التحلل المائى Hydrolysis constants وثوابت المعدلات النهائية الجزيء ، فيما يتعلق بالتفاعل مع الكولين إستريز . وإذا كان ميل ذرة الفوسفور للإلكترونات كبيراً جداً ، فسوف تتحلل المادة باستمرار قبل إحداث التأثير التثبيطى . وليس من المهم حدوث التثبيط بعمليات الفسفرة ، ولكن الأهم هو استمرار ومدى ثبات الإنزيم المفسفر تجاه التحلل المائى ، ومن ثم يزداد الثبات ويحدث التثبيط بدرجة مؤثرة إذا كانت المجموعات المرتبطة بذرة الفوسفور تعصى إلكترونات Electron releasing . ولقد أثبتت الدراسات ضرورة تواجد المجموعات التالية ، حتى يحدث تثبيط مؤثر للكولين إستريز بواسطة المبيدات الفوسفورية العضوية :

مجموعة ( س ) قادرة على سحب الإلكترونات بقوة ، وهذه المجموعة هى التى يحل محلها الإنزيم أثناء تفاعل الفسفرة .

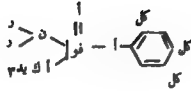
وجود مجموعات ر ، ر المانحة للإلكترونات ، أو لها قدرة ضعيفة على سحب الإلكترونات .  
ويوضح ذلك في شكل (٢-١٠) .



شكل ( ٢ - ١٠ ) : المجموعات الساحبة والمانحة للإلكترونات في المييد الفوسفوري .

وترداد الخاصة بالإلكتروفيلية لذرة الفوسفور بوجود الأكسجين السالب الكهربية في الموضع فو ، وبذلك تقل كفاءة المركبات « الثيونو Thiono » التي تحتوي على ذرة الكبريت المرتبطة بالفوسفور ، بدلاً من الأكسجين . ويرجع الاختلاف الكبير في تثبيط الإنزيم بين مركبات الفوسفات والفوسفوروثيونات إلى الاختلاف في الكهربية السالبة بين ذرات الأكسجين والكبريت . وقد اعتُقد أن ذرة الأكسجين ربما تكون هامة في الارتباط الأيلروجيني ، كما أن المجموعات ر ، ر عبارة عن مجموعات الكوكسي صغيرة في الفوسفات ( كيد ١٣ ، ك ٢ يد ١٥ ) ، بينما تكون عبارة عن مجموعات ألكيل في حالة الفوسفونات والفوسفينات . ومن الثابت قلة النشاط التثبيطي للمركبات التي تحتوي على سلاسل ألكيلية كبيرة ، مما يؤدي إلى تأثيرات فراغية غير ملائمة عند تفاعلات الفسفرة ، فضل بذلك مقدرة ر على إعطاء الإلكترونات ، والتي تزيد من ثبات الإنزيم المفسر .

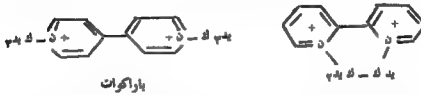
وفي المركبات التي تختلف فيما بينها في المجموعة س الساحبة للإلكترونات يرتبط النشاط التثبيطي بمقدار قوة المجموعة الساحبة وعندما تكون س في الوضع ميتا أو بارا على حلقة الفينيل ، فإنه يمكن تقدير قوة سحب الإلكترونات كمياً عن طريق ثابت هاميت للمستبدل العطري ، وهو يعبر عن مقدرة إعطاء الإلكترونات للمجموع الإحالية بالنسبة للأيلروجين ( الثابت = صفر ) . وبذلك تكون المجموعة التي لها ثابت موجب ( + ) ذات قوة سحب للإلكترونات أكبر منه في الأيلروجين ، بينما المجموعة السالبة ( - ) يكون لها ميل لإعطاء الإلكترونات للنظام الموجودة فيه . وعندما لا ترتبط المجموعات الاستبدالية مباشرة بحلقة الفينيل ، فإن إسهامها في فاعلية ونشاط الجزيء يتم الحصول عليه من ثابت آخر يرتبط بالقطبية يسمى « ثابت تافت Taft » للقطبية . ولقد لوحظ وجود علاقة بين هذا الثابت وثابت النائية الجزيء فيما يتعلق بتنشيط الكولين إستريز في مركبات « مثائل ٢ و ٤ و ٥ تري كلوروفينيل - ن - ألكيل فوسفورو أميدات » .



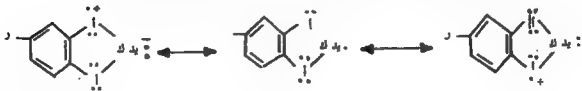
وبالرغم من أن النشاط يزداد بمقدرة ر ، ز إعطاء الإلكترونات ، فإن التأثيرات الفراغية لهذه المجموعات أكثر أهمية في تقدير النشاط والفاعلية .

الأطراف أو المجاميع الحرة Free radicals ، وهى عبارة عن جزيئات تخشى على إلكترونات غير مزدوجة . وبسبب فاعليتها العادية ، فإنها لا تستمر طويلاً لعدم الثبات تحت الظروف الطبيعية العادية . وبعض مبيدات الحشائش التابعة لمجموعة ثنائية البريدليوم ، مثل : النايكوات ، والباراكوات تختزل معطية أطراف حرة ثابته وقابلة للذوبان في الماء . ويحدث ذلك عن طريق إضافة إلكترون واحد . ويرتبط النشاط الإبهدي لهذه المركبات بمدى سهولة الاختزال وتكوين الأطراف الحرة . وهذه المركبات تؤثر في عملية التمثيل الضوئي للأنتسجة الخضراء .

دايكوات



ولقد وجد أن نشاط مركبات ١ و ٣ - بنزودايوكسول ٥ في تنشيط كفاءة الكاربامات ربما ينشأ من قدرتها على تكوين أطراف حرة متائلة عند إزالة ذرة أيدروجين من مجموعة الميثيلين في الحلقة الخماسية . ويرتبط النشاط بطبيعة المجموعة الاستبدالية على حلقة الفينيل ، ويكون أعلى مايمكن عندما تكون ر عبارة عن مجموعات نيترو ( ن أ ٢ ) ، أو ميثوكسى ( ك يد ٣ أ ) . والطرف الحار الناتج من إزالة الأيدروجين من مجموعة ١ و ٣ بنزودايوكسول يصبح ثابتاً بإضافة إلكترون واحد ، كما في المعادلة السابقة . ومازال هذه الموضوع في حاجة لمزيد من الدراسة .



تمثيل المركبات Metabolism عملية التمثيل يمكن أن تكون عاملاً محدداً للتأثير البيولوجي للمبيدات . فالانهيار الإنزيمي قد يمثل مصدر الفقد الرئيسي في كفاءة المركب ، وقد يمنعها من الوصول لمكان التأثير بتركيز كافٍ لإحداث الأثر البيولوجي . ولقد ثبت أن سمية مشتقات الـ د.د.ت في الحشرات المقاومة ترتبط بحساسية ذرات الألدروجين الموجودة على حلقة البنزين لهجوم إنزيم د.د.ت ديهيدروجينيز . والاختلاف في نشاط إنزيمات الهدم بين المركبات المختلفة يمكن أن يستغل في تخليق سموم جديدة ذات اختيارية معينة ، ولذلك فإن مركبات الملاثيون والمالاثيوسون قليلة السمية نسبياً لأنواع الثدييات بسبب النشاط العالي لإنزيم الكربوكسي إستريز في الثدييات ، عنه في الحشرات . وعملية التمثيل لا ينتج عنها دائماً فقد في النشاط البيولوجي . وهناك ما يعرف بالتمثيل التثبيطي داخل الكائن الحي . وبعض المبيدات الحشرية الفوسفورية التابعة لمجموعة الفوسفوروثيونات ، مثل الباراثيون ، تكون غير نشطة في تثبيط إنزيم الكولين إستريز ، ولكن السمية العالية لهذه المركبات تعتمد كلياً على أكسدة داخل الكائن الحي ( بعملية فقد الكبريت ) وتحويلها إلى الفوسفات المقابل « البارالوكسون » ، وهو مثبط قوى جداً لهذا الإنزيم .

### ثالثاً : العلاقة بين التركيب الكيميائي والفاعلية البيولوجية

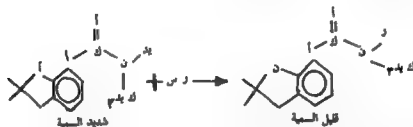
وسنحاول فيما يلي - وباختصار شديد - إلقاء الضوء على العلاقة بين التركيب الكيميائي والفاعلية البيولوجية على الحشرات والثدييات في بعض مجاميع المبيدات الموجودة ، والتي نجح بعضها في ميدان التطبيق الفعلي في برامج مكافحة الآفات ، وبعضها الآخر استبعد تماماً لخطورتها وسميتها الزائدة على الإنسان والحيوان . وبعض المركبات ما زالت تمثل الاحتياطي المستقبلي ، وسوف يدفع بها إلى التطبيق في الوقت المناسب :

#### Methyl Carbamate esters

#### ١ - إسترات الميثايل كاربامات

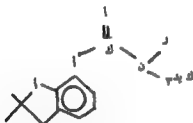
تعتبر إسترات الميثايل كاربامات من أهم المبيدات الحشرية النموذجية لعدة اعتبارات ، منها أن معظم مركباتها توجد على صورة بلورات ، ومن ثم يمكن الحصول عليها في صورة عالية النقاوة وبدون شوائب ، كما أنها عديمة الرائحة ، وتمتاز بالثبات البيئي ، وعلى العكس من ذلك تنهار بالوسائل البيولوجية . وهذه الصفات جعلت مركبات الميثايل كاربامات بعيدة عن احتمالات إحداث التأثيرات التوكسوكولوجية السامة ، مثل : إحداث السرطانات ، والطفرات ، والتشوهات ، والتأثيرات العصبية المتأخرة . ومن أخطر عيوب هذه المركبات السمية الحادة العالية للحشرات والثدييات ، وهذا يرجع إلى غياب عامل التأخير delay Factor ( الذي يعطى الكائن الحي فرصة لمعالجة المركب وتحليله أو تكسره ) ، ومعظمها يحدث تأثيرات مباشرة في مناهضة إنزيم الكولين إستريز في الحشرات والثدييات . وهذا عكس ما يحدث مع مركبات الفوسفوروثيونات التي لا بد من حدوث تثبيط لها داخل الكائن الحي ، حتى يحدث التسمم ، وهذا يوفر للكائن عامل التأخير ، ويسمح له بتحليل المركب بإنزيمات الكربوكسي إستريز . ويؤدي الاشتقاق بإحلال ذرة

الأيدروجين المرتبطة بنيتروجين الكارباميل بمجموعات فعالة أخرى إلى توفير عامل التأخير في ميدات الميثايل كاربامات ، وهذا أدى إلى إنقاص سمية المركبات على الثدييات . والمجموعة تكون إما أسيل أو ألكيل - أريل ثيوكاربامات وغيرها .



ويوضح جدول (١-٢) النشاط البيولوجي لبعض مشتقات الكربوفوران ( ميد حشرى من مجموعة الميثايل ثيوكاربامات موصى باستخدامه في مصر على صورة محبيات لمكافحة بعض حشرات التربة ) .

جدول ( ١ - ٢ ) : النشاط البيولوجي لبعض مشتقات ميد الكربوفوران .



الرقم	د	ج ق ٥٠ للذهاب ت ق ٥٠ للحوض ج ق ٥٠ للفأر
١	يد (كاربوفوران)	٦,٧ ميكروجرام/جم ٠,٠٥٢ جزء في المليون ١٠٠ ملجم/كجم
٢	كب - فينائل	٩,٣ ٠,٠٠٤٥ ٥٠ - ٢٥
٣	كب - ٢ - تولويل	٣,٧ ٠,٠٠٤ ١٢٥ - ١٠٠
٤	كب - ٣ - تولويل	٦,٥ ٠,٠٠٤ ٥٠ - ٢٥
٥	كب - ٤ - تولويل	٩,٧ ٠,٠٠٤٥ ١٢٥ - ١٠٠
٦	كب - ٢ و ٤ - زيليل	٩,٠ ٠,٠٠٣ ١٠٠ - ٥٠
٧	كب - ٤ - ت - يوتائل فينائل	٢,٧ ٠,٠٠٢٥ ٧٥
٨	كب - ٢ - ميثائل - ٤ - ت - يوتائل فينائل	٧,٥ ٠,٠٠٢ ١٢٥ - ٧٥
٩	كب - ٤ - ير - فينائل	٩,٠ ٠,٠٠٤ ٧٥ - ٥٠
١٠	كب - ٣ و ٤ - ١ كيد ٢ - أ فينائل	٥,٠ ٠,٠٠٦٥ ٢٥ - ١٠
١١	كب - ميثائل	٤,٠ ٠,٠٢٦ ٢٠
١٢	كب - إيثائل	١٢,٨ ٠,٠٢٤ ١٥ - ١٠

يتضح من هذا الجدول ان مشتقات الأريل والألكيل الكبريتية لمركب الكربوفوران أظهرت تغيرات طفيفة في التأثير البيولوجي للذباب ، حيث كان متوسط الجرعة السامة النصفية للإحدى عشر مشتقاً ٧,٣ ميكروجرام/كجم ، بالمقارنة بالقيمة ٦,٧ ميكروجرام/كجم لمبيد الكاربوفوران . وإذا أخذ الوزن الجزيئي للمركبات كأساس للمقارنة ، لوجدنا زيادة سمية المشتقات عن المركب الأصل ، نظراً لزيادة وزنها الجزيئي عن الكربوفوران . وعلى العكس .. أظهرت المشتقات زيادة في الفاعلية ضد يرقات البعوض تراوحت من ٢ إلى ٢٥ مرة مثل الكاربوفوران ، ويعزى ذلك لزيادة الذوبانية في الدهون ، ومن ثم تمتص سريعاً داخل أجسام اليرقات الموجودة في المياه المعاملة . ومن جهة أخرى .. تحسنت صفة السمية على الفئران ، وهذا يرجع لسرعة تحلل معظم المشتقات داخل الحيوان .

وهناك مركبان من مجموعة الثيوداي كاربامات دخلت إلى النطاق التجارى هما : اللارفين ، و CGA 73102 . وهذه المركبات أقل سمية للذباب المنزلى ، بالمقارنة بالمبياتل كاربامات ، ولكنها أكثر سمية ليرقات البعوض . ولى الجانب الآخر تعتبر هذه المركبات أقل سمية على الثدييات ، وذلك لأنها أقل مقدرة على تثبيط نشاط إنزيم الكولين إسترز . وهذا التعارض بين الفاعلية الشديدة على الحشرات والسمية القليلة على الثدييات يشير إلى وجود سبل أخرى للتأثير أو لفقد السمية ، بخلاف الفعل على هذا الإنزيم كما يوضحها جدول (٢-٢) .

جدول ( ٢ - ٢ ) : كفاءة بعض المبيدات على الحشرات والثدييات .

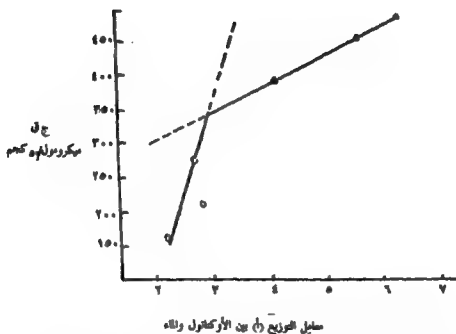
المركب	الذباب	يرقات البعوض	الجرعة النصفية القاتلة مللجم/كجم	النشاط الناهض للكولين إسترز	
				HFACHE	BACHE
٦,٧ Carbo Furan	٠,٠٥٢	١٠	١٠ × ١,٩	٢١ × ١,٣	
١٩ Thiobiscarbofuran	٠,٠٠٧	١٠٠-٥٠	١٠ × ٢,٥	٢١ × ٩,٢	
٤١ MIP	٠,٠٣٨	١٦	١٠ × ٧,٥	٢١ × ٧,٧	
٨٥ Thiobis MIP	٠,٠٥٦	٢٠٠	١٠ × ٢,٧	٢١ × ٢,٣	
٢٢ Propoxur	٠,٣٣	٢٤	١٠ × ٤,٣	٢١ × ١,٢	
٣٥ Thiobispropoxur	٠,٠٤١	٧٠٠	١٠ × ٤,٦	٢١ × ٢,٨	

BACHE إنزيم دم الأنف . HFA chE إنزيم رأس اللب .

ولقد ثبت أن السمية على البعوض والقفران ترتبط بالحد كبير بمدى ذوبان المركب في الدهون ، وكرهه للماء Hydrophobic character . ويوضح شكل (٢-١١) العلاقة بين السمية للقفران ( ج.ق. ٥٠٠ ميكرومول / كجم ) ولوغاريتم معامل التوزيع «أ» لسلسلة من مشتقات الكاربوفينوران بين الأوكتانول والماء .

## ٢ - المركبات الفسفورية العضوية

وضع العالم الكبير شرادير Schrader التركيبة العامة لإسترات حامض الفوسفوريك الفعالة بيولوجياً كما على :



شكل (٢ - ١١) : العلاقة بين سمية المركب للقفران ولوغاريتم معامل التوزيع بين الأوكتانول والماء .

واشترط ضرورة وجود ذرة كبريت أو أكسجين مرتبطة مباشرة بالفوسفور الخماسي ، أما مجموعات R<sub>1</sub> ، R<sub>2</sub> ، فقد تكون الكوكسي أو الكيل أو أمين ، بينما الأسيل عبارة عن أيونات الأحماض العضوية أو غير العضوية ، مثل : الفلورين ، أو السيلانات ، أو الثيوسيلانات ، أو أية مركبات حامضية ( أيولات - ميركابتيدات ) . وعندما تكون فوسفورولو كسي يطلق عليها أسيل شراير . وكما سبق القول ، فإن هذه المركبات الفوسفورية تحدث تأثيراتها كمناهضات لإنزيم الكولين إستريز بعملية الفسفرة . ولقد اقترح النظام P-XYZ ، وفيها يكون للإلكترون الرابطة P-X قبول بمجموعات Z,X,Y ، وتعارف على أن Z عبارة عن الهيدروجين ، أو كربون ، أو نيتروجين ، أو أكسجين ، أو كبريت ، أو هالوجين . ويزداد الفعل البيولوجي كلما كانت الرابطة ضعيفة . والمجموعة Z يجب أن تكون سالبة الإلكترونات من خلال تأثير المواد المحبة للإلكترونات ( مثل البروتونات ) ، وكذلك المواد المؤكسدة :

























وتخليق ميبدات حشرية جديدة يصبح من الأمور المشجعة ارتباط الصفات الطبيعية والكيميائية الفسيولوجية في المركب بالنشاط البيولوجي . ومن أمثلة هذه الصفات حموضة Pka الجزيئات غير المفسفرة ومعدلات التحلل المائي للإستر في مدى مختلف من درجات الحموضة pH وصفات الذوبان ( معامل التوزيع في النظم الزيتية المائية ) .

ولقد أظهرت نتائج دراسة العلاقة بين التركيب الكيميائي والنشاط الإبادي ، وكذلك السمية على الثدييات لمركب البراثيون ، ونتائج تأكسده البرالوكسون أن التأثير السام على الفئران لم يسر في خط متواز مع التأثير على حشرات المن . كما أن تغير ذرة الكبريت المرتبطة بالفوسفور ( فشر ) إلى الأكسجين ( فل ) يزيد من سمية المركب . ولقد وجد أن الفوسفونات أكثر سمية من الفوسفات ، ماعدا الأميدات ( أقل سمية وأقل فعالية ) ، وكذلك تكون مشتقات الثيول أقل سمية وفعالية عن مركبات الثيونو المناظرة ، كما ثبت أن مشتقات الميثايل أقل سمية ، وأحياناً أقل فعالية ( الحشرات القارضة ) ، أو أكثر فعالية ( الحشرات الماصة ) عن إسترات الإيثايل ، وهذا يعتمد لدرجة كبيرة على نوع الحشرة . ويوضح جدول (٢-٣) هذه العلاقات بين التركيب والنشاط البيولوجي :

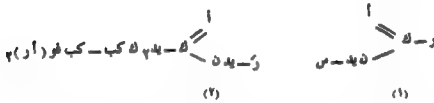


جدول ( ٢ - ٣ ) : العلاقة بين التركيب الكيميائي لبعض المبيدات اللوسفرية والفاعلية .

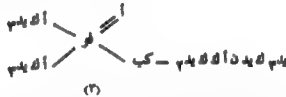
التركبات المختلفة		التركيب البنائي	السمية على الفران ج ق ٥٠ مللجم/كجم	السمية على الن التركيز ٪ موت
الميثايل باراثيون			١٤	١٠٠
			٥٠	٢٠
البارالو كسون ميثايل			٢,٥	١٠٠
			١	١٠٠
			١٠٠	٩٨
			٢٥٠	٩٠
			٥٠٠	٩٠
			١٠٠٠	٨٠
			٦,٨	٢٠
			٥٠	١٠٠
			٢٥	١٠
			٢,٥	١٠٠
			٥	١٠٠
			٥٠	٩٠
			٢٥٠	٩٠
			١٠	٩٠
			٢,٥	١٠٠
			٥٠	١٠٠
			١٠	١٠٠
			٦٢٥	١٠٠
			٢٥٠	١٠٠
			٢٥٠	١٠٠
كلورثيون				
فيتروثيون				
فلورثيون				

كما يتضح من الجدول كذلك أن مركبات الفوسفينات أقل سمية وفعالية من الفوسفات والفوسفونات . والإحالات على الوضع ميتا في حلقة الفينيل تحدث قدراً كبيراً في السمية على الثدييات ، وليس من الضرورة أن يتأثر الفعل على الحشرات . ولقد ثبت أن التفرع في مجموعة الألكوكسي على ذرة الفوسفور تزيد من السمية ، بينما لا تتأثر الفاعلية . وهناك عوامل - بخلاف النجاح - تساهم في الحصول على المركب الفعال تحت ظروف المعمل ، والتي تحدد كفاءته وسلوكه في الحقل ، مثل : ثبات المركب المخلق عند وجوده تحت الظروف المناخية المختلفة ، وإمكانية تجهيز مستحضرات ناجحة منه ، وإعادة الاستصاص والنفاذية والتوزيع بين الأوساط المختلفة والذوبان والثبات تحت الظروف الخاصة بالتحلل المائي أو الأكسدة أو الاختزال .

فيما يتعلق بالعلاقة بين التركيب الكيميائي والفعل الجهازى للمركبات الفوسفورية العضوية وجد أنه مع جزيئات ذات حجوم معينة يتطلب إحداث الجهازية وجود بعض المراكز القطبية كمطلب أساسى قبل إحداث هذا الفعل . ومن المعروف في مجال الكيمياء العضوية أن أحادى ألكيل الأميد لاهماض الكربوكسيليك ( ١ ) ذات ثوابت ثنائية الكهربية عالية جداً ، كما في الدائيات ( ٢ ) .



وتزداد الظاهرة في مركب أوميثوات ( ٣ ) الذى يحتوى على المجموعة القطبية الإضافية فو = أ .



والمبيدات الحشرية الجهازية والعلاجية الداخلية هي تلك المركبات التى تمتص بواسطة النبات ، وتتغلل بكميات كافية لإحداث الفعل البيولوجى . وتخزن هذه المركبات لفترة محدودة في المكان الذى انتقلت إليه . والفرق بين هذه المبيدات وتلك المتخللة Penetrating ينحصر في كونها لا تنتقل وتخزن بكميات فعالة ، كما في البلاتيون ، والملاثيون ، وسادس كلورور البنزين ، والجوثيون ، والنيكوتين ، والروتينون ، والديليزينون . ولكى تحدث المبيدات الجهازية الفعل البيولوجى المطلوب يجب أن تتوفر فيها الشروط التالية :

- أ - ذوبان كاثف في الماء يحكمين المركب من الحركة في العصير النباتي .  
 ب - القابلية للنفوذ خلال النبات عن طريق الجذور والأوراق والسيقان .  
 ج - ثبات كاثف في البيئة النباتية ، حتى يحدث المركب الأثر الباقي الفعال المستهدف .  
 د - يجب أن يتحول المبيد الجهازى إلى نواتج غير سامة خلال فترة من ٣ - ٥ أسابيع ، حفاظاً على صحة المستهلك .

وتقسم المبيدات الجهازية تبعاً لسلوكها في النبات إلى ثلاثة أقسام هي :

- أ - المبيدات الحشرية الناتجة Seable التى لا تمثّل في النبات .  
 ب - المبيدات الحشرية التى تتحلل داخلياً Endolytic ، حيث يوجد ٩٨٪ من المركب في الصورة الأصلية عندما تأخذها الحشرة ، حتى تتحلل كلياً بواسطة النبات .  
 ج - المبيدات الجهازية التقليدية Endometatoxic ، وهى التى تتحول داخل النبات كلياً وجزئياً إلى مواد سامة أيضاً عندما تأخذها الحشرة ، وقبل أن تتحلل داخل النبات .

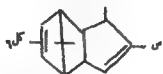
### ٣ - المركبات الحلقية الكلورينية

تتميز المبيدات الحلقية الكلورينية Cycloidiene الحشرية ، بوجود تركيب مميز يمثّل في كوبرى الميثانو الذى يحدث له إحلال بالكلور ، وهى تنتج من تفاعل مميز أيضاً يطلق عليه تفاعل دايلز ألدراين . والاستثناء المعروف عن هذه القاعدة هو مركب التوكسافين ، حيث لا ينتج عن طريق هذا التفاعل ، ولكنه ينتج بعملية كلورة الأيدروكربونات الطبيعية « الكافمين » ، والنتيجة عبارة عن خليط من المركبات الكلورينية غير المعروفة بينا المركبات الناتجة من تفاعل دايلز ألدرك تكون نقية ومعروف تركيبها جيئاً . ولتوضيح العلاقة بين التركيب الكيميائى والفاعلية البيولوجية على الحشرات نأخذ مثلاً واحداً في مشتقات المجموعة « هكساكلورو ميثانو اندين » جدول ( ٢ - ٤ ) .

يتضح من هذا الجدول أن المركب الأول أظهر فعالية بسيطة ضد الذباب المنزل فقط ، بينما أدى إدخال ذرة كلور على هذا المركب ، كما في ( ٣ ) ، إلى الحصول على مركب شديد الفعالية « الهبتاكلور » ، وعلى العكس من ذلك .. أدى إدخال الكلور على الوضع ٢ - فينيلك إلى فقد السمية تماماً . ويتضح ذلك من أن إدخال الكلور في الوضع الأول أدى إلى زيادة الفاعلية ضد الصرصور الألماني ، وبقة حشيشة اللبن ، والذباب المنزل ، بينما كان المركب الناتج عديم الفاعلية ضد بقرات غنافل للقول للمكسيكية ، وقليل الفاعلية ضد من البسلة . ومن الملفت للنظر أن إدخال البروم في الوضع الأول أدى إلى تكوين المركب ( ٤ ) العديم الفاعلية ضد جميع الحشرات المختبرة ، ماعدا الذباب المنزل ، حيث أظهر كفاءة بسيطة .

وجداول (٢-٥) يوضح أهمية الأستبدالات الثلاثية أو الثنائية الكلور في تعديد الفعل البيولوجى ضد الحشرات المختبرة بسلاسل من مركبات الناقلات الثلاثية الميثائل :

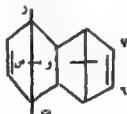
جدول ( ٢ - ٤ ) : العلاقة بين التركيب الكيميائي والفاعلية البيولوجية لمشتقات الهكساكلورو ميثالو إدين ضد الحشرات .



#### الفاعلية السمية

التركيب و	س	الذباب المنزلي	بقى حشيشة اللبن	الصرصور الأتاني	من البسلة	يرقات خنافس القو
١ أيدروجين	أيدروجين	٢	عديم	—	عديم	عديم
٢ فلور	أيدروجين	٦٥	٧٥	٢٤٠	٢	عديم
٣ كلور	أيدروجين	٦٥	٨٥	٢٠٠	عديم	عديم
٤ بروم	أيدروجين	٣	عديم	عديم	عديم	عديم
٥ أيدروجين	كلور	١	عديم	عديم	عديم	عديم

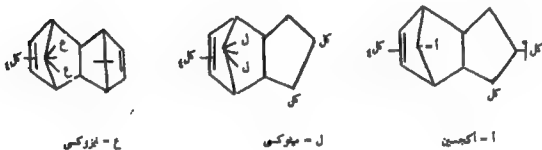
جدول ( ٢ - ٥ ) : العلاقة بين التركيب الكيميائي والفاعلية البيولوجية لمركبات الهكساكلورو ميثالو إدين ضد الحشرات .



#### الفاعلية السمية

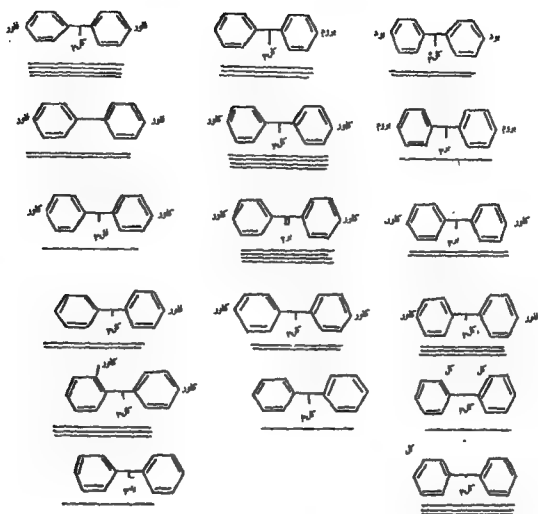
التركيب و	ت	س	و	الذباب المنزلي	بقى حشيشة اللبن	الصرصور الأتاني	من البسلة
١ كل	كل	يد	كل	عديم	عديم	عديم	عديم
( ٧٦ شاف الأيدروجين )							
٢ كل	كل	يد	يد	عديم	عديم	عديم	عديم
( ٦٦ شاف الأيدروجين )							
٣ كل	كل	يد	يد	٣	عديم	٨٠	عديم
٤ يد	يد	كل	كل	١	عديم	١٠	عديم
٥ يد	يد	كل	كل	٢	عديم	عديم	عديم
( ٧٦ أيوكسيد )							

المركبات الموجودة في هذا الجدول عبارة عن مشتقات ثلاثية وثنائية الكلور للألدريدن والديلدريدن . والمركبان ١ ، ٢ ، الذي حدث لهما تشبع كامل في الأوضاع ٦ ، ٧ على حلقة البنزين عديما الفاعلية تمامًا ، وهذا قد يرجع إلى عدم وجود المركز السالب الإلكترونيات في هذه المواضع . والمركبان ٣ ، ٤ ، ٥ ، وبالرغم من احتوائها على هذا المركز إلا أنها بسيطة الفاعلية كذلك . والمركب ٣ هو ثنائي الكلور في الوضع ١ و ٤ لمركب الألدريدن الشديد الفاعلية على الصرصور الألماني ، ويتفوق على مشابهه ٥ ثنائي الكلور أيضًا . ويبدو أن وجود ذرتي كلور في الكوبري ، بالإضافة إلى أربع ذرات كلور أو أكثر على الحلقة ضروري لتحقيق الفاعلية في مركبات « النوربورتن » . والمركبات التالية التي لا تحتوي كلورين داخل الحلقة ( على الكوبري ) ، ولكنها تحوي على مجاميع أخرى ثبت عدم فعاليتها ضد الحشرات .



#### ٤ - مشابهات الـ د. د. ت

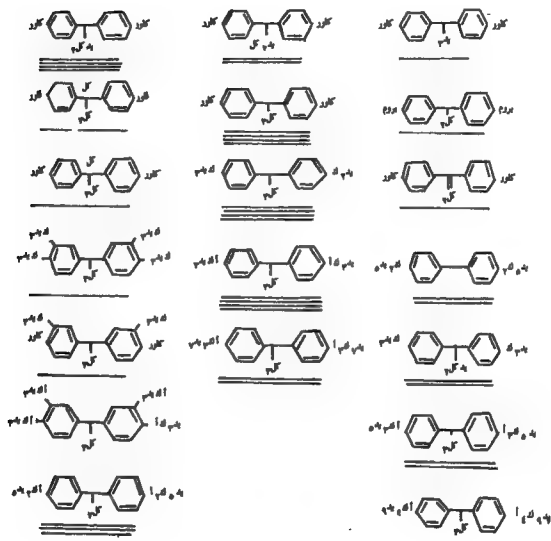
بالنسبة لمشابهات الـ د. د. ت ، فإن السمية تتدرج تنازلياً من البار - بارا ثم أورنو - بارا ثم أورنو - أرنو ، حيث وصلت أقل جرعة فعالة من هذه المركبات على التوالى ٠,٠٠٢٥ ، ثم ٠,٠٠٥ ، ثم ٠,٠٢٥ جزء في المليون ضد يرقات الأنوفيليس . ويتقدير كفاءة مشتقات الـ د. د. ت الناتجة من إدخال الهالوجينات أخرى بخلاف الكلورين ثبت الترتيب التنازلي مشتق الفلور ، ثم الكلور ، ثم البروم ، ثم اليود لمركب الـ د. د. ت . ولو أن التجارب التي أجريت في بريطانيا أوضحت أنه من بين ٢١ نوعاً من الحشرات المختبرة ، فإن ١٦ منها لم يصب تأثيراً وفعاليتها الفلورو - د. د. ت . مستوى الـ د. د. ت نفسه . وشكل (٢-١٢) يبين العلاقة بين التركيب الكيميائي لمشابهات الـ د. د. ت ومشتقاته الهالوجينية . وكلما زادت الخطوط تحت المركب ، زادت السمية .



شكل ( ٢ - ١٢ ) : العلاقة بين التركيب الكيميائي لمضادات الد د . ت ومشطاته المألوجية .

• مأخوذة من كتاب A.W.A. Brown بعنوان Insect Control by chemicals عام ١٩٥١ .

وشكل ( ٢ - ١٣ ) يوضح سمية مشتقات الـ د. د. ت الناتجة من إزالة ذرات الكلورين من نواة الإيثان ، وكذلك من إحلال جميع أخرى على حلقة البنزين .

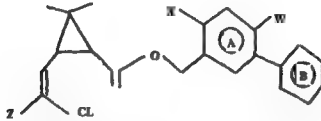


شكل ( ٢ - ١٣ ) : سحابة مشطبات الـ د.د. ت بعد إزالة ذرات الكوبالين وإحلال مجاميع أخرى على حلقة البيرين .  
كلما زادت الخطوط ، كان المركب أكثر غلابة ضد الأشعة المسقطه ( مأخوذ عن ويلون ١٩٥١ ) .

## ٥ - البورثينات الخلقية

بالنسبة لمركبات البورثينات الخلقية سنكتفى بذكر العلاقة بين التركيب الكيميائي والفاعلية لسلسلة من المشتقات الخاصة المحتوية على كحولات بنزلية ، والتي رمزها العام كما على :

جدول ( ٢ - ٦ ) : العلاقة بين التركيب الكيميائي والفاعلية لسلسلة من المشتقات المحتوية على كحولات بنزلية .



التركيب النصفى القائل ت ق ٥٠					Y	X	W	المركب
(٥)	(٤)	(٣)	(٢)	(١)				
٧٤٤,٠	٢,٥	٣٩,١	٤٠,٣	١٦,٩	يد	يد	يد	١
١٦,٧	٢,٣	٨,٨	٤,٨	٤,٣	فل	يد	يد	٢
٨١,٠	٥,٥	٨,٣	٢,٩	٣,٧	كل	يد	يد	٣
٩٥,٤	١٣,٧	٩,٦	١٠,٩	٢٢,٤	بر	يد	يد	٤
٣٠,٤	٢,٩	٢,٨	١,٦	٥,٢	كيد ٣	يد	يد	٥
١١,٦	١٥,٨	١٩,٧	١,٢	٢,٨	كيد ٢	يد	كيد ٣	٦
٧٢,٦	٢١,٢	١٧,٩	١١,٠	٦,٤	يد	يد	كيد ٣	٧
٥١,٢	٢,٠	١٠,٩	٤,٦	٣,١	كيد ٣	كيد ٣	يد	٨
٣٢٢,٠	١,٠	٦,٩	٩,٨	٣,٢				سيس برمثرين
١٠٠٧,٠	٣,١	٣٩,٧	١٢,٢	٥,٥				سيس ترانس يورمثرين

(٣) - من البسلة

(٢) - حطساء القول للكسيكية

(١) - نطاط الكرب

(٥) - الحكيوت الأحمر ذو البقطن

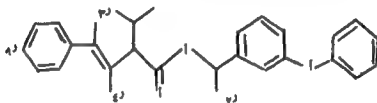
(٤) - البودة القفرصة الحمرية



من هذا الجدول يتضح أن الاستبدالات الموضحة أدت إلى الحصول على سلسلة من المركبات ذات مدى واسع جدًا من الفعالية . وقد أدت الإحلات إلى زيادة فعالية جميع المركبات ، ماعدا ( ٧ ) - وبالنسبة لإدخال الهالوجينات ثبت أن الكلورين والفلورين متساويان في الفعالية ، ولكنهما أكثر من البرومين ( مركب ٢ ، ٣ ، ٤ ) . وثبت كذلك أن مشتقات الميثايل ( ٥ ) أكثر كفاءة من المركب الأساسي بدون إحلال ، والمركبات القياسية ، وكذلك أكثر من مشتقات الميثايل ( ٦ ) في الوضع ٧ - أما إدخال الميثايل ( ٧ ، ٨ ) ، فقد أعطى مركبات أقل فعالية .

وفيما يلي مثال آخر عن العلاقة بين التركيب الكيميائي والفعالية لسلسلة من مركبات ٢ - أيزوبروبابل - ٤ - فينابل - م - يوتينوات ذات التركيب البنائي التالي جدول (٧-٢) .

جدول ( ٧ - ٢ ) : العلاقة بين التركيب الكيميائي والفعالية لسلسلة من مركبات ٢ - أيزوبروبابل - ٤ - فينابل - م - يوتينوات .



المركب	١	٢	٣	٤	٥	٦	٧	٨	٩
الوزن الجزيئي	١٧١	١٦٦	٢٠٥	٢٢٦	٢٤٨	٢٤٤	٢٢٩	٢٢٧	٢٥
الذوبانية في الماء	٠,٣٤	٠,٢٣	١٠	٠,٢٦	٠,٤٣	٠,١٣	٤,٥	٢٢,٧	٢٥
من الفول	١٠٠٠	١٠٠	٢٨٠	٢٩	٢٢	٢٤٠	١٠٠٠	٤٥٠	٢١٠
التحليل القاعية	١٠٠٠	٦٨	١٠٠٠	٠,١٠	٠,٢٥	٠,١٠	٠,٢٥	٠,١٠	٠,١٠
١	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد
٢	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد
٣	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد
٤	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد
٥	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد
٦	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد
٧	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد
٨	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد
٩	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد	يد

يتضح من جدول (٢-٧) أن إدخال مجموعات الميثايل والكلورين في بعض المواضع أدى إلى نقص في كفاءة المركبات الناتجة بدرجة كبيرة ضد الآفات المستهدفة ، بينما أدى إدخال السيانيد والكلورين والفلورين في مواضع أخرى لزيادة الفاعلية .

ولقد قيم العديد من مركبات البيروثينات المخلقة ضد حشرات المنل الأبيض ، وثبتت العلاقة المؤكدة بين التركيب والفاعلية كما يبدو من قيم الجرعة النصفية القاتلة ج.ق ٥٠ لكل حشرة ، والتي تظهر بين الأنواع بيرمثرين ( ٠,٠٠٦ ميكروجرام ) ، وريسمثرين ( ٠,٠٠٩ ) ، وفينوترين ( ٠,٠٠٨ ) ، واللثرين ( ٠,٠٣٥ ) ، وبروبيلثرين ( ٠,٠١٧ ) ، وبروثرين ( ٠,١٦٠ ) ، ويوترين ( ٠,٠٤٦ ) ، وفالثرين ( ٠,٣٠٠ ) ميكروجرام/حشرة .

# القسم الثالث

## المجموعات الكيميائية المختلفة لمبيدات الآفات

الفصل الأول : أهم مجموعات المبيدات الحشرية .

الفصل الثاني : المركبات ذات الأثر الطبيعي .

الفصل الثالث : مركبات الكلور العضوية .

الفصل الرابع : المبيدات الفوسفورية العضوية .

الفصل الخامس : مبيدات الكاربامات .

الفصل السادس : البيورينات الخلقية .



## الفصل الأول

أهم مجموعات المبيدات الحشرية

أولاً : مقدمة

ثانياً : بعض استنتاجات عن العلاقة بين التركيب والفاعلية .

ثالثاً : المبيدات غير العضوية .



## الفصل الأول

### أهم مجموعات المبيدات الحشرية

#### أولاً : مقدمة

من المعروف أن البحث عن مركبات جديدة ذات كفاءة إبادة ضد الحشرات الضارة استمر منذ الحرب العالمية الثانية حتى الآن بجهود علماء الكيمياء العضوية ، مما أسفر عن اكتشاف مركبات شديدة الفاعلية أدت إلى تزايد وسائل مكافحة الآفات بصورة تدريجية . ولا تهدف هذه العملية إلى مجرد مضاعفة عدد المركبات المتاحة ، ولكن تهدف إلى الحصول على المركب المناسب ، حيث لكل مركب صفاته الطبيعية والكيميائية ، التي تعكس وتحدد الفعل البيولوجي ، والسلوك البيئي للمركب . وتتأى معرفة الاختلافات في حساسية الأنواع المختلفة من الآفات لمبيد واحد من خلال الدراسات العملية والمشاهدات الحقلية . وفي المراحل الأولى لاستخدام الكيمائيات في مكافحة الآفات ، كان القائمون بهذه العملية يفضلون اللجوء للمركب المتعدد الأغراض ، أما الآن فقد ركزوا على تخليق وصناعة المبيدات للحصول على المركب الأكثر تخصصاً ضد آفة ما ، أو مجموعة محددة من الآفات .

ومن الصعوبة بمكان حصر عدد المركبات التي خلقت واختبرت ، وتلك التي أثبتت كفاءتها في مجال مكافحة الآفات منذ الأربعينات حتى الآن . ويمكن القول بأن النسبة بين المركبات ذات الاستخدامات المتعددة ، وتلك المحدودة أو المقيدة الاستخدام تتراوح بين ١ : ١٠٠ ، وتجدر الإشارة إلى أن محاولة إيجاد العلاقة بين التركيب الكيميائي ، والفاعلية لعدد من المركبات من نفس المجموعة أو من مجموعات مختلفة من أصعب دراسات هذا المجال لارتباطها بالعديد من العوامل ، خاصة طريقة المعاملة ، ونوع الآفات تحت الاختبار ، وكيفية إحداث التأثير ، وصعوبة تمثيل النتائج المتحصل عليها من تجارب التقييم . ولقد أمكن توضيح بعض التصورات العامة عن علاقة التركيب الكيميائي بالسمية على الحشرات ، ويمكن إيجازها في عدة نقاط محددة ، وذلك على الرغم من تناول المؤلفين لهذا الموضوع في باب مستقل بهذا الكتاب ، إلا أن الإشارة المختصرة له هنا تبدو ضرورية للإلمام بالموضوع الذي يتناوله هذا الجزء ، وهي كما يلي :

١ - ثبت أن أحسن المبيدات تأثيراً بالملامسة هي تلك التي يتراوح وزنها الجزيئي من ٣٠٠ - ٤٠٠ كما في البيروثينات ، والروتينون ، والـ د. د. ت ، والتوكسافين ،

والكلوردين ، والليندين وغيرها .

٢ - إن أكثر المبيدات فعالية تلك التي تحتوى على حلقة أو حلقتين من ذرات الكربون باستثناء مركب الروتينون .

٣ - ثبت أن بعض الاستبدالات تزيد من سمية الجزء الأصل ، كما فى الهالوجينات ، وخاصة الكلور فى حالات الـ د.د.د.ت ، واللندين ، والكلوردين ، والألدرين ، والتوكسافين وغيرها . وحدث نفس التأثير فى حالة مجموعة كـ ب ن ( SCN ) مع مركبات الليثين ، والسائيت ، ومجموعة النيترو ( NO<sub>2</sub> ) كما فى مركبات DNOC ، والباراثيون ، ومجموعة التريل ، أو السيانيد كما فى مركبات HCN ، والأسيتونيتريل .

٤ - من بين ١٠٥٤ مركب كلورينى .. أثبتت الاختبارات أن ٨٧,٣٪ من المشتقات أحادية الكلور ذات كفاءة إيجابية ضد الحشرات ، وكلما زاد محتوى الكلور ، زادت النسبة حتى ٩٥,٥٪ ( حماسة الكلور ) . كذلك أدت زيادة كلورة السلسلة الجانبية للإيثان فى مركب الـ د. د. ت ومشتقاته إلى زيادة السمية ، وفسر ذلك على أساس أن كلورة الجزء يزيد من كثافته ، مما يؤدي إلى صعوبة إزالته من على السطح المستهدف . وعلى النقيض من ذلك .. أدت كلورة مركز الإيثان فى مركب البارا - برا - دايكلوروفينيل إيثان إلى نقص الفعل الإبدى على الأكروسات . ولقد اتفق على أن الفعل السام لمركبات الكلورين وغيرها من الهالوجينات يتوقف على مدى حساسيتها لعملية فقد كلوريد الألدوجين ، أو أى حمض هالوجينى فى عملية dehydrochlorination .

٥ - ثبت أن بعض الإحلالات تؤدي إلى نقص السمية عن طريق الملامسة ، كما يحدث فى المجموعات القطبية الحامضية للكربوكسيل ( - ك || يد ) ، وكذلك الألدوكسيل الفينولى ( - ليد ) ، حيث اتضح أن القطبية الزائدة تمنع دخول المركبات خلال كيويتكل الحشرة ، ولكنها ترتبط على الجليد بالتفاعلات الكيميائية . فالـ د.د.ت من أحسن المبيدات باللامسة وهو عديم القطبية تماماً .

٦ - ثبت أن مجموعة الأمينو والأميدو ذات القطبية العالية تقلل من فرص المركبات على إحداث الفعل السام . وعلى النقيض من ذلك .. وجد أن بعض الإحلالات يزيد من التأثير السام الملامس عن طريق زيادة ذوبانها فى الدهون ، مثل : مجاميع الميثوكسى ، والميثايل ، ومشتقات الإيثيلين ، والكلوروفورم ، وحلقات البنزوبيران . والعلاقة بين طول السلسلة ( إحلالات الألكيل ) ، والفعل الملامس للمبيدات تعتبر من التساؤلات المثارة فى هذا الصدد . ولقد ثبت أن حجم نواة الجزء هو العامل المؤثر فى هذا ، فإذا كان حجم النواة صغيراً أصبح طول الألكيل المناسب ١٢ ذرة كربون ، وإذا كان الحجم متوسطاً ، أصبح



طول الألكيل من ٥ إلى ٨ ذرات كربون ، وإذا كان الحجم كبيراً ، أصبح الطول المناسب للألكيل من ذرة إلى ذرتين كربون . أما بالنسبة للمدخلات وحتى مع النواة الصغيرة يكون طول الألكيل صغيراً كذلك .

٧ - ثبت أن عدم التشبع في السلسلة الجانبية الأليفاتية يزيد من السمية ، كما في الألدروكربونات الأليفاتية والأحماض الدهنية ، والسلاسل الجانبية للبيرثينات ، والروتينون ، والبيرين . كما اتضح أنه في حالة ارتباط المجموعة السامة بحلقة البنزين ، تزداد السمية بإدخال المجاميع الإحلالية في الوضع « بارا » ، كما في مشتقات الـ د. د. ت ، ويمثل التركيب الجزئي للعديد من المبيدات الحشرية ما يوجد في المبيدات البيكتورية والفطرية في احتوائها على مجموعة الكربونيل ( ك = أ ) ، مرتبطة برابطة زوجية إثيلية ، مما يؤدي إلى حلولت تناسق تركيبي ك = أ - ١ - ك = أ - ١ ، كما في المركبات الحلقية ، مثل : البيرثينات . ويحتوي الكثير من المبيدات الحشرية الفعالة على روابط الإثير ( - أ - ) ، ويوجد هذا أيضاً في المادة النشطة البيروثيل بيوتوكسيد .

مما سبق .. يتضح مدى صعوبة العلاقة بين التركيب الجزئي والفعول الإبادي ضد الحشرات ، نظراً لتواجد عوامل متعددة ، مثل : نفاذية الجليد ( في حالة المبيدات الملامسة ) ، وعامل الاندماص ( في حالة المدخّنات ) . ويفضل اعتبار أن المجاميع المختلفة من المركبات ذات تأثيرات فسيولوجية وبيوكيميائية مختلفة . وتعمل بعض السموم العشرية ، مثل : الفوسفات العضوي ، والكلوريدات على تثبيط إنزيم الكولين إستريز الهام للتوصيل العصبي الحسي . وعلى النقيض .. فهناك بعض السموم العصبية الأخرى غير القادرة على تثبيط الكولين إستريز ، مثل الـ د. د. ت ، والنيكوتين ، والثيوسيانات . وتثبط بعض المدخّنات مثل بروميد الميثايل إنزيم الديهيدروجينيز عن طريق مهاجمة مجموعة ( ك يد ) في هذه الإنزيمات ، ويثبط البعض الآخر ، مثل : كبريتيد الألدروجين ، وسيانيد الألدروجين السيتوكروم أكسيديز ، وذلك بالارتباط بمجموعة الحديد على سطح الإنزيم . وقد وجد كذلك أن بعض السموم المحتوية على التركيب ك = ك - أ تعمل على مجاميع ( ك ب يد ) على الديهيدروجينيز .

قد أثبت العديد من الدراسات أن شكل الجزيء يلعب دوراً مهماً في تحديد الفاعلية ، فالجزيء الذي على شكل المظلة كما في الـ د. د. ت قادر على إيقاف عمل المستقبلات بدرجة تفوق الجزيء غير المتأصل ، حتى بالنسبة لأقوى المبيدات الحشرية ذات التركيب غير المتأصل ، مثل : الألدرين ، والديلدرين ، والكلوردين ، والتوكسافين ، والبيرثرين ، والروتينون ، والنيكوتين . ولقد اتفق على أنه كلما كان التغيير في الجزيء صغيراً ، كانت فرصة زيادة التأثيرات السامة كبيرة . ولا يمكن ، حتى الآن ، التكهّن بما يمكن أن تكون عليه كفاءة الجزيء في الاستبدالات ، أو الإحلالات ، أو التشعب ، أو إعادة التنسيق ، ولم يزل هذا الموضوع في حاجة ماسة لمزيد من الدراسات .

## ثانياً : بعض الاستجابات عن العلاقة بين التركيب والفاعلية

### (أ) الأيدروكربونات الأليفاتية

تتميز المركبات المشبعة بقلة سميتها ، حيث تحدث التأثيرات السامة عن طريق الخواص الطبيعية . وثبت وجود فعل مدخن في أفراد السلسلة ذات الطول المتوسط ، وتزداد الفاعلية في سلاسل البنتان ، والهكسان ، والهيبتان وتقل مرة أخرى في الأوكتان . ولا تظهر الأفراد الأولى تأثيرات بالملامسة لشدة تطايرها . وعلى النقيض .. نجد أن الأيدروكربونات غير المشبعة شديدة السمية . والمركبات الأليفاتية ذات سمية تبلغ ١,٥ مرة أكثر من المركبات النافثية .

### (ب) الكحولات الأليفاتية

لا تتميز الكحولات كمجموعة بميبدات حشرية قوية ، إلا أنها قادرة على إحداث التخدير الذي قد يصل إلى الموت ، وكلما زاد الوزن الجزيئي ، زادت السمية . ويرجع هذا لزيادة درجة اللزوجة في الدهون ، وزيادة معامل التوزيع بين الماء والدهن ؛ مما يساعد على دخول المركب للعصب من خلال الغلاف الليبيدي ، ثم ينفذ الكائن الحي .

### (ج) الأحماض الدهنية

أثبتت الدراسات أنه كلما نقص طول السلاسل للأحماض الدهنية ، زادت الفاعلية بالملامسة نتيجة لزيادة النشاط السطحي للحمض الدهني . ولا يحدث ذلك مع جميع الحشرات ، إذ حدث العكس تماماً مع برقات الفورميا أو الكاليفورا . وهناك حد أقصى لطول الجزيء وهو ك<sub>١٠</sub> - ك<sub>١٢</sub> ، ولا يرتبط الحد الأقل من ذلك بزيادة السمية . ويعتبر حمض الأوليك غير المشبع أكثر كفاءة من حامض الأسيتريك المشبع .

### (د) السلاسل الجانبية الألكيلية

نظراً لاحتواء معظم المبيدات الحشرية على مجموعات الألكيل ، بعضها طويل كما في الصابون والثيوسينات ، أو قصير كما في الـ DNOC والمذخنات العضوية ، كان من الأهمية بمكان معرفة العلاقة بين السمية وطول هذه السلاسل الجانبية . ففي مركبات ٢ : ٤ - داي نيتروفيونل ، وجد أن المركب المحتوي على مجموعة الميثائل هو الـ DNOC ، وهو مبيد حشري قوى . وتزداد سمية سلسلة المركبات بزيادة طول مجموعة الألكيل حتى تصل إلى الحد الأقصى مع الهكسيل ، والميثيل ؛ إذ تزداد سميتها بمقدار ١٢ مرة أكثر من DNOC .

#### (هـ) السمية ونقطة غليان المدخات

ثبتت مصاحبة القيم القليلة من التركيزات المتوسطة مع المركبات قليلة التطاير ، بينما تكون التركيزات أعلى مع المركبات الأكثر تطايرًا ، ( ملليجرام من الغاز المتطاير / لتر هواء ) . كما اتضح وجود علاقة عامة بين الفعل المدخن ، ونقطة الغليان ، وتشذ هذه العلاقة مع المركبات التي تزيد نقطة غليانها عن ٢٢٠ م . ومن جهة أخرى .. فإن المركبات الأعلى من ٢٤٠ م كنقطة غليان ، تواجه نقصًا شديدًا في السمية ، وذلك لأن جزءًا كبيرًا من المدخن يفقد عن طريق الادمصاص على جدران العبوات ، أو قد يعزى السبب إلى فشل المركب في التطاير . ولتلاي هذا الوضع لابد من وضع المركب في العبوات بتركيزات أعلى من حالة تشبع الهواء الموجود في العبوة . وهذا ما يحدث مع اللندين والكلوردين ، حيث يظهران تأثيرًا قاتلًا عن طريق الأبخرة المنطلقة من التركيزات العالية . وكقاعدة عامة ... يمكن القول بأن السمية تزداد بمقدار ١٠ مرات ، كلما ارتفعت نقطة الغليان بمقدار ٧٠ درجة . وعلى العكس من ذلك يقل الضغط البخاري بمقدار عشرة أمثال مع كل زيادة في نقطة الغليان مقدارها ٥٠ م . ومن ثم تزداد السمية عشرة أمثال مع كل زيادة مقدارها ٧٥ م في نقطة الغليان . ويعنى هذا أنه كلما تزايد تطاير المركب قلت سميته على الحشرات . كما استنتج أن السمية ونقطة الغليان ترتفعان بزيادة الوزن الجزيئى . ومن المحتمل أن تزداد سمية المدخن القليل التطاير بزيادة كفاءتها الادمصاصية ، فخلال فترة التعرض يحدث ادمصاص للأبخرة على جدران القصبات الهوائية والجلد الخارجى . ومن ثم تدمص بداخل الأنسجة . ويطلق على هذه العملية اسم الامتصاص Sorption .

#### (و) الأيدروكربونات الأليفاتية الهالوجينية

يؤدى لإحلال ذرات هالوجينية في الأيدروكربونات الأليفاتية إلى إنتاج مدخات فعالة ضد الحشرات ، مثل : بروميد الميثايل ، والإيثيلين داي كلوريد ، ومخلوط DD ، وتزداد السمية في المشتقات أحادية الهالوجينات للميثان تبعًا للسلسلة : كلور ، بروم ، يود ، ويتمشى هذا مع نقطة الغليان . وكلما زاد الوزن الجزيئى لهذه المركبات ، زادت السمية . وباستثناء مركب التراي كلوروايثيلين نجد أن المركبات غير المشبعة تظهر سمية أعلى من المركبات المشبعة . ولم يثبت للآن وجود علاقة منتظمة بين السمية ودرجة الهالوجينية ، حيث تلعب الديناميكا الحرارية للمركب دورًا في تحديد درجة تطايره ، وفعاليته الإيادية . ولقد اتضح من دراسات قيم الديناميكا الحرارية ، وعلاقتها بالسمية في مركبات هاليدات الألكيل ضد إحدى حشرات الحبوب المخزونة أن مجموعة الميثايل ترتبط بارتفاع درجة السمية والفاعلية . ويمكن ترتيب درجة السمية تنازليًا ، كما على : اليود - البروم - الكلور . ويتمشى هذا مع ثابت سرعة التفاعل الكيميائى لكل مركب .

#### (ز) مركبات النيتروألكيل

تؤدى عملية التترنة للبارافينات البسيطة إلى إنتاج النيتروألكان الفعالة كمدخات . وتزداد السمية

زيادة الوزن الجزيئي ، وزيادة إدخال المالجينات في النيتروألكان تزيد من الفعل المدخن والسمية .  
ولقد ثبت أنه بينما يكون الكلوروبكرين متوسط السمية ضد الحشرة القشرية الحمراء ، يكون  
البروموبكرين قليل السمية على هذه الآفة .

وكما سبق القول .. فإن العلاقة بين التركيب الكيميائي والصفات الطبيعية الكيميائية للمركبات ،  
والفعل البيولوجي ، والسمية ، والسلوك البيئي من الأمور الشديدة الصعوبة في دراسات هذا الفرع  
من المعرفة ، نظرًا لتشابه العديد من العوامل المؤثرة على هذه العلاقة . وكل مايمكن قوله في هذا  
الصدد هو أن هناك بعض العلاقات المعروفة ، ولكن لكل منها شواذ لا تنمى مع الغالبية . ولم يزل  
هذا الموضوع في مرحلة الحدأة البحثية ، ولكى يصل إلى البلوغ لابد من إجراء المزيد من الدراسات  
المكثفة الواعية من خلال النظم الإحصائية ، والحاسبات الإلكترونية ، دون الاعتماد على الدراسات  
العشوائية كما كان الحال في الماضي .

وستحاول في الجزء التالي المرور ، في عجلة سريعة ، بأهم ملامح التطور التاريخي لأهم  
الكيميائيات التي أسهمت في مجال مكافحة الآفات . وعذرنا في ذلك أن معظم الزملاء قد تناولوا  
هذه المركبات بشيء من التفصيل ، ولسنا في حاجة للتكرار .

### ثالثاً : المبيدات غير العضوية Inorganic pesticides

وبالرغم من إيقاف استخدام هذه المركبات في السنوات الأخيرة إلا أن المؤلفين رأوا ضرورة  
الإشارة إليها باختصار شديد نظرًا للدور الذي أسهمت به في مكافحة الحشرات الضارة حين كانت  
الساحة خالية من المبيدات العضوية . ولقد استهدفت هذه المركبات الحشرات ذات الفم القارض  
أساساً ، وبعض الحشرات ذات الفم الماص ، والثاقب الماص ، واللاعق . ولتحقيق فعالية عالية لابد  
من نظفية الأسطح المعاملة بتجانس كامل . وقد شاع استخدامها في صورة طعوم سامة مع المواد  
الجاذبة ، أو نثرًا في أماكن تجوال الحشرات .

#### ١ - مركبات الزرنيخ

وهي مركبات شديدة السمية ؛ إذ لها القدرة على قتل جميع صور الحياة . ويتوقف تأثيرها  
البيولوجي ، وتأثيراتها الجمانية الضارة على النباتات المعاملة ، على درجة ذوبانها في الماء . لذا .. يجب  
على المشتغل بمثل هذه المواد أن يكون على إلمام كاف بمعدل انقراض الزرنيخ الذائب ، والمسئول عن  
هذه التأثيرات . ويتوقف الانقراض على حجم حبيبات المستحضر الزرنيخي ، ونسبة ثاني أكسيد  
الكربون في الجو ، ونوعية وكمية الأملاح السائلة في مياه التخفيف . ولقد فرض هذا الوضع  
ضرورة خلط مستحضرات الزرنيخ الشديدة الذوبان في الماء بمواد إضافية تتحد مع الزرنيخ الذائب  
المشرد ، بما يقلل من حدوث الضرر . ويطلق عليه اسم المصححات Correctors ، مثل : الجير ،  
والكبريت الجبرى ، وأكسيد الخارصين ( على النباتات غير الحساسة له ) .

وتعتبر مركبات زرنيخات الكالسيوم من أكثر المواد الزرنيخية التي استعملت في مكافحة بعض الآفات الحشرية في مصر ، خاصة دودة ورق القطن وهي تستعمل مخلوطة مع الجير المطفأ ، ومسحوق الكبريت . وهناك تفكير في استخدامها مرة أخرى بعد أن تفاقمت ظاهرة المقاومة لدودة ورق القطن ، مع ضرورة اتخاذ الاحتياطات الخاصة بتجنب التسمم . كما استعمل أخضر بوليس كطعم سام للحفار ، والدودة القارضة ، والنطاط ، والجراد ، وكذلك لمكافحة يرقات اليمعش . وهو عبارة عن مخلوط من ميتازرنيخت النحاس ، وغلات النحاس بنسبة ٣ : ١ ، لذا .. فإن نسبة انفراد الزرنيخ الذائب عالية ، ومن ثم فإن سميته شديدة . وقد استخدم مركب زرنيخت الصوديوم كمبيد حشائش لشدة تأثيره الضار على النباتات ، كما استخدم في تجهيز الورق القاتل للذباب . وتعتبر زرنيخات الرصاص من أفضل المستحضرات لأنها تنتج في صورة زغبية سهلة التوزيع في الماء ، مما يعطي توزيعاً متجانساً ، وثباتاً عالياً على الأسطح النباتية . ومن أخطر عيوبها أنها تحتوي على عنصر الرصاص الشديد السمية والمرتفع الثمن ، علاوة على تراكمه في عظام الحيوان .

ينفذ الزرنيخ من بشرة الأوراق النباتية ، ويدخل عن طريق الجذور صاعداً لأعلى . لذا .. وجب التنويه عن مشكلة تواجد مخلفات الزرنيخ في ثمار الموالج بعد مركب زرنيخى عضوى ( ميثان صوديوم زرنيخات ) لمكافحة حشيشة « نشاش الذباب » ، والتي كانت سائدة في مساتين مديرية التحرير ، مما أدى إلى إيقاف استخدام هذه المادة حفاظاً على صحة المستهلك . ويؤثر الزرنيخ على بروتوبلازم الخلايا النباتية محدثاً سقوطها بعد الجفاف . وكلما كانت هناك عوامل تزيد من معدل انفراد الزرنيخ الذائب ، زاد الضرر . ولقد ثبت أن التركيزات البسيطة من مركبات الزرنيخ تنشط نمو النباتات المعاملة ، ويؤثر تجمع الزرنيخ في التربة على الخصوبة والإنتاجية .

ويحدث الزرنيخ تأثيره بعدة طرق ، الأولى تتمثل في إحداث خلل أو إيقاف إنطلاق الطاقة اللازمة للعمليات الحيوية داخل جسم الإنسان ، أو الحيوان عن طريق إيقاف ATP ، وكذلك تثبيط الإنزيمات الحيوية المحتوية على مجموعات ( كب يد ) بالارتباط بها . وقد يحدث ترسيب كلّي للبروتين في حالة وجوده بتركيزات عالية .

وتحدد النسبة المئوية للزرنيخ الكلى في المركب الزرنيخى ، وكذلك نسبة الزرنيخ القابل للذوبان في الماء مجال الاستخدام . ومن الثابت أنه كلما زادت نسبة الزرنيخ في المستحضر ، زادت الفاعلية ضد الآفة المستهدفة . ومن جهة أخرى .. يزيد حرق الأوراق النباتية المعاملة بزيادة نسبة الزرنيخ الذائب ، أو المنفرد . ويجب تجنب خلط مركبات الزرنيخ بالمواد ذات التأثيرات القلوية ، مثل : مغل الجير ، والكبريت ، والصابون ، والماء العسر ، تفادياً لزيادة الزرنيخ الذائب ، ويجب كذلك تفادى المعاملة بمركبات الزرنيخ في الظروف الجوية غير الملائمة ، حيث يزداد الضرر في الجو الحار ذى الرطوبة العالية .

## ٢ - مركبات الفلور

يمكن أخطر عيوب مستحضرات الفلور في تفاوت درجة ذوبانها في الماء ، فالمركيبات شديدة الذوبان لا تستخدم على النباتات ، ولكنها تجهز لمكافحة الآفات المنزلية ، وحفظ الأخشاب ، والطعوم السامة لأنها سموم معدية . ويعتبر فلوريد الصوديوم من أوائل المواد المستخدمة لذلك ( مكافحة الصراصير ) ، وكلوريدات الحارصين ( وقاية الأخشاب ) ، وفلوريد الباريوم ( مكافحة القراشات ) ، وفلوريدات الرصاص ( يرقات البعوض ) ، وفلوريد البوتاسيوم ( وقاية الأخشاب ) . وقد شاع استخدام الفلوسليكات للصوديوم ، والكالسيوم ، والمغنسيوم ، والبريوم ، وفلوروميثات الصوديوم .

إن مركبات الفلور سموم بروتوبلازمية ، وتقوى تأثيراتها السامة على الحشرات مركبات الزرنيخ في الكفاءة ، علاوة على رخص ثمنها ، وقلة ضررها على الحيوانات والنباتات . وأنها تعمل كسموم معدية ، وبالملاسة . وبعضها تأثير طارد . ولا يحصل تكرار استخدام هذه المركبات في مكافحة الآفات مستقبلاً ، وذلك نظراً للقيود الشديدة التي على هذه المجموعة ، كما أن هناك بدائل كثيرة جداً أكثر أمناً منها .

## ٣ - مركبات الفوسفور غير المعنوية

يعتبر فوسفيد الزنك من أهم مركبات هذه المجموعة ، وأكثرها استعمالاً حتى الآن في مكافحة الفئران . حيث يفيد في تقليل التعداد قبل البدء باستعمال المواد المسيلة للدم ، والمائعة للتجلط . ويستخدم على صورة مستحضر ناعم في صورة مسحوق يحوى على ٢٠ - ٢٢٪ من الفوسفور المنفرد ، ولكي يحدث المركب تأثيره ضد الآفة المستهدفة ، لا بد أن يلامس الرطوبة حتى يتحلل ويتفرد منه غاز الفوسفين الشديد السمية ، والقابل للاشتعال . لذا .. يحتاج استخدام المركب في التطبيق الميداني ضد حشرات الحفر ، أو الفئران إلى احتياطات خاصة عند تجهيز الطعوم السامة ، وكذلك عند وضعها في أماكن وجود الآفات ، كما يجب منع التدخين حتى لا يشتعل غاز الفوسفين .

## ٤ - مركبات الزئبق

من المعروف أن لأبخرة الزئبق تأثيراً ضاراً على إنبات التقاوى ، كما أن لها تأثيراً ساماً على الحشرات ، ومن أهم مستحضرات الزئبق ، المشتق الكلوريني ( كلوريد الزئبقيك ) الشديد السمية عن طريق الفم . ولقد استخدم محلوله في الماء لتعقيم مراقد التقاوى المصابة ببعض الفطريات المرضية ، كما ثبت تأثيره الطارد لبعض الحشرات التي تصيب الكرنب . واستخدم أيضاً على نطاق واسع كمطهر للتقاوى ، إلا أن استخدامه توقف الآن ، وذلك لخطورته من جهة ، ووجود بدائل كثيرة من جهة أخرى . ويزداد تأثير المركب في الجو الحار ( ٦٠ - ٥٧°ف ) .

ويجب التنويه بأن مركب الكالوميل ، كلوريد الزئبقوز ، أكثر أمانًا على النباتات ، ويستخدم بحرية كمطهر للبذور ، وكذلك لمكافحة آفة جنور الكرب . ويعتبر مخلوط كلوريد الزئبتيك ، وسينيد الزئبتيك من أحسن التجهيزات الممكنة لتطهير الماكينات ، وتطهير جروح الأشجار ، خاصة الكمثرى التي تعاني من اللقحة النارية . ويستخدم أكسيد الزئبتيك في معاملة قاع السفن كدهان لحمايتها من الطحالب ، والديدان الأنبوبية ، وبعض القواقع .

## ٥ - الكلوروات والبورات

تستخدم هذه المواد كمعقمات للتربة ، وكمبيدات حشائش . ولأغلب الأحوال تستعمل مخاليط منها ، كما أن لها دورًا كمسقطات للأوراق . ومن أهم أنواعها كلوروات الصوديوم ، والتي تخلط في العادة بغيرها من المبيدات الأخرى نظرًا لقلّة وبطء إحداثها للأثر الفعال ضد الحشائش المستهدفة . ولكن تعيبها قابليتها الشديدة للاشتعال عند خلطها بالمواد العضوية ، والكبريت والفوسفور ، والأحماض ، وأملاح الأمونيوم . ويرتبط الفعل الإبادي للحشائش لمركبات البورون بمحتوى التربة من الصلصال ، بينما يرتبط فعال الكلوروات الإبادي بمستوى الترات في التربة ، حيث تؤدي زيادتها إلى نقص الامتصاص ، مما يتطلب استخدام جرعات كبيرة في حالة التربة ذات الخصوبة العالية أو الملحية .

ويستخدم هيبوكلوريت الصوديوم ( أحد مركبات الكلورين ) في محاليل غسل الفواكه والخضروات . ولابد من استخدام التركيزات الملائمة حتى لا تحدث هذه المركبات أضرارًا خطيرة على النباتات . وهي تفيد كذلك في تطهير صناديق جمع الثمار ، وتصديرها ، وتطهير أماكن التخزين .

ويجب التنويه إلى أن مركبي البوراكس وحمض البوريك يستخدمان كمبيدات حشائش . ويعتبر البوراكس أكثر انتشارًا لشدة ذوبانه في الماء ، ورخص ثمنه . ويستخدم المركبان على صورة مساحيق لمكافحة الصراصير ، وهما أقل كفاءة ضد الحشرات من فلوريد الصوديوم . ويستخدم حمض البوريك في مكافحة الديدان في استراليا ، والولايات المتحدة الأمريكية .

## ٦ - مركبات الناليوم والأيتيمون والسليتيوم

استخدمت مستحضرات كبريتات أو خلات الناليوم في تحضير الطعوم لمكافحة القمل والفئران . ويحتاج استخدامها لحبرة خاصة في التطبيق حتى تتجنب إحداث أضرار ، وحروق للنباتات المزروعة .

كما استخدمت مستحضرات طراطات البوتاسيوم الأيتيمونية لمكافحة حشرة التبرس على الجلاجلوليس . وتتأثر الفعالية بدرجة كبيرة بمعدل حموضة محلول الرش .

وتوجد مركبات السلينيوم مرتبطة بالثاليوم ، والتيلوريوم وهي تفيد كمبيدات حشائش ، إلا أن ضررها الشديد على النباتات حدٌ كثيراً من التوسع فيها . كما تستخدم مخلوطة مع الكبريت في مكافحة بعض أنواع الأكروسات والتمن على نباتات الكريزانتيم .

#### ٧ - مركبات الزنك

استخدمت أكاسيد وكبريتات الزنك لوقاية المجموع الخضري لأشجار الموالح من معظم الأمراض الفسيولوجية . وقد تم تجهيز مخلوط من بعض الزنك مع مركبات النحاس ، والجير ، والكبريت لمكافحة العفن الذي يضر بأشجار الأفوكادو .

#### ٨ - مركبات الأمونيوم

يستخدم كلوريد الأمونيوم كإداة طاردة للحشرات داخل المخازن ، بينما تستخدم نترات الأمونيوم كمبيد حشائش بعد الإنبات . ويستخدم مركب سلفات الأمونيوم كمبيد حشائش غير متخصص ، ويعامل بعدة صور مختلفة . ومن المعروف أن نيو سيانات الأمونيوم تعمل كمبيد حشائش ولكن في نطاق محدود .

#### ٩ - كربونات الباريوم

تستخدم كطعم لمكافحة الفئران .

#### ١٠ - مركبات الكبريت

يعتبر الكبريت أحد مبيدات الآفات المتعدد الاستعمال ، حيث يستخدم على صورته العنصرية ، أو على صورة مركبات مجهزة . وهو شائع الاستعمال كمبيد فطري ، علاوة على تأثيره على الحشرات والأكروسات . ولم يزل هذا المركب يمثل عصب مكافحة الفطريات المسببة لأمراض البياض الدقيقي على الخضروات والفواكه . ويعتمد الكبريت في كفاءته على صفة التطاير على درجة ٥٢° ، مع ازديادها بارتفاع درجة الحرارة . وقد أدى نجاحه في مكافحة الأكروسات المسببة لجرب اللواشى والأغنام ، وكذلك في مكافحة الحشرات القشرية إلى زيادة الطلب عليه ، ومن ثم تضمن الاستهلاك . ويحترق الاستخدام المباشر على النباتات مخاطرة كبيرة تتمثل في الحرق إذا وصلت درجة الحرارة إلى ٥٨٥°ف ، أو أعلى من ذلك . وقد ثبت أمان بعض المستحضرات العضوية من الكبريت على النباتات الخضراء كما في حالة الباي ثيو كاربامات . وتستخدم كذلك في صورة عجينة تدهن بها أنابيب التدفئة في الصوبات الزجاجية ، كما يخلط مع النافثالين . وبعد صهرهما يستخدم المسخوق الناتج في عمليات التدخين . ويتطلب استخدام مركبات الكبريت على النباتات ضرورة تجانس التوزيع ، وضمان الالتصاق على الأسطح المعاملة عن طريق إضافة المواد اللاصقة المناسبة . ويؤثر الكبريت على الفطريات بعدة طرق مختلفة لاجمال لذكرها هنا .



وهناك العديد من الصور التجارية للكبريت ، من أهمها :

- ١ - الكبريت الناتج من التسامي ، حيث يحدث تبريد سريع لأبخرة الكبريت المتسامية بالتسخين ، ويطلق عليها Sublimed sulfur . ويتميز ذلك الناتج بجسيمات ذات أقطار ١٠ - ٢٠٠ ميكرون .
- ٢ - الكبريت المسحوق الذي يحضر من طحن خام الكبريت ، ويفضل أن تكون حبيباته بأقطار من ٧ - ١٠ ميكرون ، وتضاف له بعض المحسنات لتحسين خواصه الطبيعية ، ويطلق عليه Ground sulfur .
- ٣ - الكبريت الغروي Colloidal sulfur وهو من أكثر صور الكبريت سمية ، ولكن بسبب عدم ثباته ، وغلظته ، وصعوبات التسويق لم يتم تسويقه على نطاق واسع .
- ٤ - الكبريت الميكروني Micronized sulfur وهو صورة دقيقة جداً ، يتطلب تجهيزه مطاحن خاصة . وتكون جسيماته متجانسة ، تتراوح أقطارها من ٣,٥ إلى ٥ ميكرون .
- ٥ - الكبريت الخفيف Floccation sulfur ينتج من التفاعلات الكيميائية للاستخدام في التفرغ أو الرش ، ويتميز بأن جسيماته غاية في الدقة ، علاوة على اللون الرمادي ، مما يتيح له امتصاص الحرارة ، لذا يتطابق في درجات الحرارة المنخفضة .

ولقد تناقص استخدام الكبريت كمبيد حشري بدرجة كبيرة ، نظراً للتطور المذهل الذي حدث في تخليق المبيدات الحشرية العضوية ، مثل الـ د. د. ت ، ويتمثل مجال الاستخدام بالنسبة للكبريت ضد الأكاروسات بدرجة أساسية . وتتوقف الفاعلية على كمية الكبريت التي تستظل عالقة على السطح النباتي ، ودقة الجسيمات ، ودرجة الحرارة . ومن أشهر المركبات المستخدمة ، هي : محلول الجير والكبريت Lime-sulfur ، وعديدى كبريتيد الأمونيوم Ammonium polysulfide .

## ١١ - الزيوت المعدنية والبتروولية

بدأ استخدام الزيوت المعدنية والبتروولية منذ ٥٠ عاماً على صور مختلفة ، منها : زيت القرن الثقليل ، أو الزيت الخام على الأشجار المتساقطة الأوراق خلال فترة السكون ، وكذلك على صورة عالية التقاوة مع مبيدات أخرى ( مبيدات حشائش ) ، أو على مذيبات أو مواد حاملة للمبيدات الحشرية : كالبرثرينات ، أو الـ د. د. ت ، وكادة لاصقة في مستحضرات المساحيق ومحاليل الرش . وتتحصر أهمية استخدام الزيوت في مكافحة الحشرات الضارة في كفاءتها العالية ، وقلة التكلفة ، مما أدى إلى بذل الجهد للحصول على صور أكثر أمناً على النباتات . ولقد نجح الباحثون في تجميع الزيوت البيضاء عن طريق تخليص زيت البترول من المواد العطرية ، والمكونات غير المشبعة خلال عمليات التقطية المناسبة . وتستخدم هذه المستحضرات كمبيدات حشرية .

والزيوت المعدنية التي استخدمت في البداية لرش النباتات سواء أكانت على صورة الحام الأصلي ، أم النقي كانت تتبع مواصفات زيت التشحيم والكرومين ، خاصة : الكثافة ، واللون ، ونقطة الوميض ، واللزوجة . وقد ثبت أن هذه المواصفات غير كافية لتحديد صلاحية الزيوت المستخدمة على النباتات وقت السكون أو النشاط . وعلى ذلك ... تم وضع مواصفات إضافية ذات أهمية قصوى في تحديد مجالات استخدام الزيوت المعدنية في مكافحة الآفات التي تصيب النباتات والأشجار ، نذكر من هذه المواصفات على سبيل المثال - لا الحصر - : درجة عدم التشبع ، والأكسدة ، واللزوجة ، ومدى التقطير ، ونقطة الغليان . ولن نتعرض لتعريف هذه المواصفات حيث تناولها العديد من المؤلفين .

إن زيت البترول نفسه عدم الفاعلية كمبيد حشري ، ولكن الزيوت الحام والمكونات غير النقية تسبب أضراراً على النباتات فيما عدا بعض الأشجار المتساقطة الأوراق ، والمرشوشة خلال السكون الحقيقي . وتستخدم بعض الزيوت النقية لمكافحة يرقات البعوض ، ومعاملة الدواجن لحمايتها من الأكاروسات الضارة . وإجراء عملية التنقية باستخدام حامض الكبريتيك ، وثالي أكسيد الكبريت أدى للحصول على الزيوت البيضاء المسماة بالزيوت الصيفية التي تحملها النباتات والحيوانات على ألا تؤثر عملية التنقية على الصفات الطبيعية للزيوت . ولا يعمل الزيت كمبيد فقط ، بل يتعدى ذلك حيث يساهم بالعديد من الخواص الطبيعية ، مثل : تقليل الجذب السطحي ، وارتفاع درجة الذوبان ، وزيادة نفاذية المواد داخل جسم الحشرات . ويؤدي الجذب السطحي القليل إلى زيادة معدل الليل والانتشار ، مما يساعد على تجنب التغطية . ومن أهم مميزات الزيوت هي قدرتها على إذابة الشموع ، مما يساعد على تغطية سطح الأوراق والحشرات ، وزيادة مقدرة التخلل . وكلما زادت النقاوة ، زاد مجال الاستخدام كما سيأتي ذكره فيما بعد لمكافحة بيض الحشرات .

ويقسم البترول الحام حسب مصدره إلى نوعين ، أولهما : البرافين المحتوى على نسبة عالية من الأليدروجينات المركبة المشبعة ، ثانيهما : التافين المحتوى على نسبة كبيرة من المركبات العطرية والكبريت . وتتوقف أهمية الزيت كمبيد حشري على ما يحتويه من البرافينات المشبعة . وهناك العديد من المستحضرات الزيتية التجارية ، مثل : المستحلبات الزيتية المركزة ، والزيوت القابلة للمزج أو الاستحلاب ، والزيوت الطيارة ، والزيوت الثابتة ، والصابون ، الذي يعتبر من أقدم المواد المستعملة في مكافحة الحشرات ، وقد يكون الضرر الذي تسببه الزيوت للنباتات على صورة ضرر سريع acute ، والأخضر على صورة ضرر مزمن chronic .

## ١٢ - المذخات والتدخين

استخدمت أبخرة الفورمالدهيد والكبريت المشتعل ، في الماضي البعيد ، في عمليات التطهير قبل أن يتكشف أهميتها كمبيدات فطرية ، أو حشرية . ويوجد الآن عدد كبير من المركبات التي تصلح كمذخات ، حيث أضافت الكيمياء العضوية مركبات جديدة ذات سمية مرتفعة عن طريق إدخال

الكلورين أو البرومين ، وقواعد كـ ٢١ ، ٢١٠ وغيرها . وقد أدت هذه الإضافات إلى تقليل الظواهر مع الاحتفاظ بزيادة السمية . ثم تضافرت الجهود بعد ذلك بهدف الحصول على مبيدات حشرية متطيرة . ومن المعروف أن هناك علاقة مؤكدة بين الضغط البخاري ، والظواهر ، وأن كليهما يتأثر بالحرارة ، كما أن نقطة الغليان عامل مؤثر كذلك ، إلا أنه لا يوجد نظام موحد في التأثير على السلوك الخاص بالمذخنتات ، مثل غاز برومور الميثايل وتبلغ نقطة غليانه ٥٤,٥٦°م ، بينما يغلي النيكوتين عند ٢٤٧,٣°م ، ولهما درجة فعالية وظواهر عال بالرغم من الفرق الشاسع بين تقصتي غليانهما . وتتوقف درجة تأثير المذخن على سميته الأساسية بدرجة تفوق كمية المذخر في الفراغ المعين ، كما يتأثر التذخين الفراغي بدرجة التفاعلية ، والانتشار الجزئي ، وامتصاص الغاز في الجدران ، ومحتويات حيز التذخين ، والحرارة . ويجري التذخين ، في الغالب ، على درجة حرارة تتراوح من ١٢ إلى ٣٨°م . وقد تجرى العملية ، في حالات معينة ، على درجة حرارة منخفضة ( ٥٧°م ) ، أو عالية ( ٤٨°م ) . ويجب أن يؤخذ في الاعتبار أن الحشرات ذوات الدم البارد ، لا يمكن قياسها بالنشاط ، إذا وجدت في درجة حرارة أقل من ٥٧°م ويجب كذلك عمل حساب التسرب والتيارات الهوائية عند انشاء صوامع ، أو أماكن التذخين . لذا .. تحدد التركيزات الخاصة بالمذخن على أساس الأماكن المغلقة ، والأماكن الأخرى التي بها احتمالات تسرب لضمان تحقيق الفاعلية ضد الحشرات .

ومن الثابت أن سمية أى مدخن تختلف باختلاف نوع الحشرة ، ويحدد اختيار المذخن المناسب على أساس انطلاق التركيز المناسب على درجة حرارة المكان . وقد ترفع درجة الحرارة صناعياً ، في بعض الحالات ، لتساعد على تطهير المواد المذخنة في الحيز المغلق . ويتضح الفرق بين التذخين ، وعملية استخدام الأيروسولات ، إذ يجري التذخين في حيز مغلق ، بينما يمكن إجراء الأيروسول في حيز شبه مغلق ( مفتوح قليلاً ) . وفي التذخين .. تستخدم الغازات التي تنتشر في جميع أجزاء الحيز المقفول وتصل للأفة حيثما وجدت ، متوقفة في توزيعها على صفات الغاز ، وحرارة وتهوية المكان ، بينما يكون الميد في الأيروسولات في صورة صلبة أو سائلة في عيوب مضغوطة . وعند تخفيف الضغط ينطلق الغاز ويظل معلقاً في مكان انطلاقه ، ولا بد للحشرة أن تطير وتسمى إليه حتى يحدث التأثير المطلوب . ومن أكثر عمليات التذخين شيوعاً مايجرى لأشجار الموالح لمكافحة الحشرات القشرية ، وغيرها من الآفات الضارة . ويعتبر غاز حامض الأيدروسيانيك الشديد السمية من الغازات الشائعة ، وهو يغلي على درجة حرارة ٢٦°م ، ويعطى عند احتراقه لهماً أزرق ، وينوب الحامض في الماء ، مما يسبب خطورة شديدة عند امتصاصه داخل الأنسجة النباتية . لذا .. يتطلب استخدامه العناية الشديدة عند التطبيق وإجراء التهوية بعد انتهاء العملية ، وقد تم إحلله الآن بالزيوت البيضاء الأكثر أمناً .

ويمكن إجراء التذخين بغاز حامض الأيدروسيانيك قبل استخدام النيكوتين ، أو البيرثروم ، أو الروتينون مباشرة ، أو بعد ذلك بوقت كاف ، كما لايجب استخدامه بعد كبريتات النحاس ، أو مزيج

بوردو ، أو كبريتات المنجنيز ، أو الجير تفادياً لإحداث حروق في الأشجار المعاملة . ويجب كذلك عدم تعريض المواد الغذائية ، نظراً لانتشاره البطيء في التربة ، علاوة على ادمصاص جزء كبير منه على حبيبات التربة . كما يستخدم الغاز في تدخين الملابس والعبوات ، ويفضل أن يكون ذلك تحت انخراط لزيادة السطحية وتحسين الفاعلية . ولغالب غلظت السيانيد بغازات أخرى مخدرة ، مثل : الكلوروكربون وهو مدخن في حد ذاته ، والسيانوجين كلوريد . وهناك بعض الغازات المساعدة التي تخلص به لزيادة الفاعلية . مثل : البنزaldehid ، والإيثيل ثيوسيانات .

ولقد استخدم معظم المدخنات ، ولكن لكل منها مميزات وعيوبه . وسنورد هنا الاسم فقط دون تفصيلات . ويمكن لأي متمرس أن يرجع إلى العديد من الكتب والمراجع للإلمام بالبيانات التي يحتاجها عن هذه المواد : سيانيد البوتاسيوم - سيانيد الصوديوم - سيانيد الكالسيوم - ثالي كبريتيد الكربون ( شائع جداً لتدخين الحبوب ) .

ويجب أن تجري العملية على درجة حرارة لا تقل عن ١٥٠°م ، ويفضل أن تكون ٢٠٠°م ، ويمكن سكبها على سطح كومة الحبوب ، أو تشبيح الزكائب والأجولة . ويستمر التعريض لمدة تتراوح من ١٢ إلى ٢٤ ساعة . ويفضل إجراء التدخين بهذا الغاز على الحبوب الجافة ولا يفيد ذلك كثيراً في تدخين التربة . وقد يستخدم كذلك كمبيد حشائش .

زائئات البوتاسيوم ( وهو عبارة عن ثالي كبريتيد الكربون مذاب في الماء ، ويستخدم في تدخين التربة ولم يتوسع نطاق استخدامه لتكلفته العالية ) .

ثالي أكسيد الكبريت يستخدم على نطاق واسع لتبخير السفن ، لأنه عديم الاشتعال ، ويجب أن تصاحبه عملية تهوية حتى لا يتركز في القاع ، ويفيد في تدخين الفواكه أثناء التخزين .

برومور الميثائل وهو غاز ثقيل عديم الاشتعال ، ويكاد أن يكون تطايره ثابتاً تحت مختلف الظروف من الرطوبة ، والحرارة ، والضغط . وهو قليل الذوبان في الماء ، ويمكن استخدامه عن طريق الحقن لتدخين التربة .

إيثيلين داي كلوريد - إيثيلين أوكسيد - ثراي كلوروايثيلين - برويلين أوكسيد - إيثيلين داي بروميد - إيثيلين كلوروبروميد - رابع كلوريد الكربون - مخلوط DD - كلوروكربون وغيرها .

ويجب التنويه على مخاطر استخدام المدخنات دون اتخاذ الاحتياطات الضرورية لتفادي الاستنشاق ، والتسمم . كما يجب اختيار الغاز المناسب للمادة المناسبة في التوقيت المناسب ، والتركيز المناسب .

## الفصل الثاني

### المركبات ذات الأثر الطبيعي

- أولاً : المواد الكيميائية الموجودة طبيعياً في النباتات .
- ثانياً : المبيدات الحشرية من أصل نباتي .



## الفصل الثانى

### المركبات ذات الأثر الطبيعي

#### أولاً : المواد الكيميائية الموجودة طبيعياً في النباتات

من أحدث الاتجاهات في مجال ميبدات الآفات هو محاولة إيجاد مصادر نباتية تحتوي على مواد كيميائية ذات تأثيرات ضارة على الآفات ، سواء بالقتل أم الطرد ، أم إيقاف التغذية ، أم التدخل مع العمليات الحيوية أو الفسيولوجية للآفات ، مما ينمكس على معدل التكاثر وعدد الأجيال . والأسباب التي حتمت المضى في هذا السيل هي صعوبة تخليق مواد جديدة ، وصعوبة القيد الخاصة بالتسجيل ، علاوة على التكاليف الباهظة التي تتطلبها الدراسات التوكسيكولوجية ، بالإضافة إلى المشاكل الناجمة من جراء التوسع في استخدام المبيدات المختلفة ، خاصة مايتعلق بتلوث البيئة . وعلى الجانب الآخر يمثل الاعتماد على مادة نباتية تحدياً كبيراً نجب مواجهته ، حيث إن معظم هذه المركبات المستخرجة من النباتات تتحلل بسرعة في وجود الضوء والحرارة ، كما تتأثر إنتاجيتها ومحتواها من المادة الفعالة بالظروف البيئية السائدة وقت الزراعة والإصابة بالآفات الحشرية والفطرية وغيرها ، لذلك تضع أهمية تخليق مواد مماثلة في التركيب والكفاءة ، ولكنها تتلافى العيوب السابقة كما حدث مع المركبات التابعة لمجموعة البيرثرينات المصنعة .

تعتبر المواد الطبيعية ذات النشاط البيولوجي على الحشرات أو النباتات أو الكائنات الدقيقة المرضية مصدراً دائماً ومتجدداً للمشتغلين في مجال الكيمياء الزراعية للحصول على مواد جديدة لمكافحة الآفات وزيادة إنتاجية المحاصيل . وتستخدم المركبات الطبيعية في المجال الزراعي إذا كانت تتميز بصفات بيولوجية وطبيعية مناسبة . ول التطبيق الميداني يتطلب الأمر استخدام كميات كبيرة من هذه المواد ، إلا إذا كان المركب ناتجاً من تفاعلات ميكروبية ، ويمكن الحصول عليه بكميات كبيرة بطرق التخمر ذات الكفاءة العالية . ومن هذا المنطلق تعتبر المركبات الطبيعية فتحاً في مجال تخليق مركبات تماثلها في التركيب مع تحسين صفاتها البيولوجية والطبيعية والكيميائية بدرجة تفوق المركبات الأصلية . وتقسّم المواد الطبيعية من حيث فعلها البيولوجي إلى عدة أقسام :

( أ ) مواد تؤثر على أنواع أخرى Interspecies .

( ب ) مواد تؤثر على أفراد أخرى من نفس نوعها الخاص Intraspecies .

( ج ) مواد تؤثر على نفس الكائن الذى ينتجها Strain level .

ويفيد هذا التقسيم في حالة المواد الميكروبية ، ومثبطات النمو ، ومنظمات النكاث . ويمكن سرد الاتجاهات الحديثة في مجال الحصول على هذا النوع من المواد بمعامل شركة « شل » في النقاط التالية :

(أ) أدت البحوث في مجال المضادات الحيوية للفطريات التي تنصيب النباتات إلى الكشف عن أحماض البوليتيك *Politic acids* من نبات الفارثون السام .

(ب) أدت البحوث في مجال معرفة ميكانيكية الدفاع الطبيعي الموجود في نباتات العنب والأرز ، والتي تمنع غزو الفطريات المرضية لها إلى الكشف عن بعض الكيمائيات الفعالة ، مثل : الـ *ViniFerins* في العنب ، والـ *Momilactones* في الأرز . وهي ذات صفات متميزة . وقد أمكن تخليقها بيولوجياً في المركب الأول ، وبعد تعريض الأرز لبعض المبيدات الفطرية في التالي .

(ج) بعض الأحماض الأمينية ذات التركيبات الجديدة أظهرت نشاطاً بيولوجياً فعالاً ، ومثال ذلك : *A2a-Bicyclo (2,2,1) hexane amino acid* , *Cyclobutane amino acid* من البنزور الخاصة ببعض الحشائش المقاومة للحشرات .

وستناول فيما يلي بعض المواد الطبيعية ذات النشاط البيولوجي

## Boletic acids

### ١ - أحماض البوليتيك

أجريت دراسات مكثفة - ولسنوات عديدة من خلال برنامج محدد - للحصول على مركبات ميكروبية جديدة « مضادات حيوية » لكي تستخدم لمكافحة الفطريات المرضية النباتية . وكانت طريقة الدراسة تقليدية ، حيث جمعت عينات من التربة من أماكن مختلفة من العالم ، وتم حصر أنواع البكتيريا والفطريات الموجودة فيها ، والقادرة على إيقاف نمو الفطريات المرضية ، مثل : البيشوم ، والبوتريثس ، والبروكيولاريا . ولقد تمثت العزلات النشيطة في بيئة سائلة ، وتم اختبار الفعل المضاد لمستخلصات الراشح والميسيليوم خارجياً . وبعد ذلك اختبرت كفاءة المستخلصات النشيطة ضد العديد من الأمراض الفطرية على النباتات . وعلاوة على عينات التربة تم اختبار مصادر بكتيرية أخرى بنفس الطريقة ، ومثال ذلك : السلالات المعملية من الـ *Basidiomycetes* . ولقد ثبت أن نبات الفارثون السام ، وخشب اللاركس الصنوبري يتجان مزعة ذات نشاط عال مضاد لنمو الفطريات خارجياً . وأظهرت هذه المستخلصات نشاطاً مذهلاً داخل العديد من مسببات الأمراض النباتية ، كما في جدول (٢-١) .

ومع تقدم طرق الاستخلاص والفصل الكروماتوجرافي أمكن عزل المضادات الحيوية من نبات الفارثون السام . ولقد وجد أنها على صورة سائل عديم التبلور ، ويكون تركيزه في الراشح ٢,٠ - ٢,٥ جم/لتر . ولقد اتضح أن هذا المضاد الحيوي عبارة عن مخلوط من الجليكوليبيدات ، والتي أطلق عليها أحماض البوليتيك .



جدول (١-٢) : تأثير مستخلصات البيلين كلوريد نبات الفارجون السام على العديد من الفطريات المرضية التي تصيب بعض النباتات .

المحصول	الممرض	السبب المرضي	معدل الإصابة بالمرض %	
			غير المعامل	مكافحة
الشعير	البياض الدقيقي	<i>Erysiphe graminis</i>	صفر	٩٣
البطاطس	التدوة المتأخرة	<i>Phytophthora infestans</i>	صفر	١٠٠
الأرز	للقلحة الورقية	<i>Pyricularia oryzae</i>	صفر	٩٠
العنب	البياض الزغبي	<i>Plasmopara Viticola</i>	٠.١٤	٦٧
القمح	الصدأ البني	<i>Puccinia recondita</i>	٠.٧	١٠٠

ولقد وجد أن أحماض الألابوليتيك (البوليتيك بدون الحلات والمالونات على جزئى المانوز ) ذات فعالية أكثر ٤ مرات من البوليتيك خارجياً ضد فطريات البيثوم ، كما كان التخلص والاختيارية واضحين بدرجة كبيرة مع الفطريات الأخرى . وللأسف الشديد فإن الفعل المتخصص لهذه الأحماض لم يكن كافياً ، وكانت العزلات الخاصة بالبوليتيك والألابوليتيك ضعيفة وغير صالحة للاستخدام ( ٥٠ جم/لتر<sup>-١</sup> ) في المستخلصات المزروعة ، ورغم ذلك لم يتسكن الباحثون من القفل على مشكلة نقص الكفاءة داخلياً .

## Viniferins-phytoalexins

### ٢ - الفينيفرينز والفاجو الكسينيز من العنب

من المعروف أن العنب من أهم المحاصيل في أوروبا ، وهو يقاسى من الإصابة بالبياض الزغبي المتسبب عن الفطر بلازموبارا فيتيكولا ، ومن العفن الطرى المتسبب عن الفطر بوتريتس سينريا . ولقد درست - - - - - لسنوات عديدة - كيفية مجابهة نباتات العنب لخطر الإصابة بهذه الفطريات المرضية خلال أعوام ١٩٧٦ - ١٩٧٧ .. وتركزت الدراسات عن المواد المعروفة بالفيتو الكسينيز التي تنتج في أوراق العنب كنتيجة لاستجابة النباتات للعدوى وحدوث الضرر . ولقد أمكن عزل ثلاثة مركبات نقية من الأوراق المصابة ، أو التي عرضت للأشعة فوق البنفسجية ، وأطلقت عليها الأسماء : ألفا ، جاما ، دلتا فينفرين . ولقد تم تحديد التركيب الكيميائى للألفا والدلتا . ولم يكن في الإمكان الكشف عن وجود هذه المواد مشتقاتها في الأوراق غير المصابة . ولقد كشفت الدراسات

أن الفينغرينات تنتج في الأوراق بعمليات أكسدة وبلعمة محدودة لمركب الريزفيراتول . كما ثبت أن هذه المواد متوسطة التأثير كمواد مضادة للفطريات في الاختبارات الخارجية .

### ٣ - الأحماض الأمينية الجديدة المستخرجة من البذور البقولية

لقد قامت شركة « شل » بالتعاون مع البروفيسور Bell بجامعة لندن الملكية بفحص عدد من الأحماض الأمينية المستخرجة من البذور البقولية . ولقد اتضح أن الأحماض الأمينية غير العادية ذات نشاط بيولوجي نتيجة لتداخلها مع مثملات الأحماض الأمينية . ويتبع النبات البقول *Atelea herbert smithii* الذي ينمو في كوستاريكا بذورًا صغيرة صلبة على فترات من ٢ - ٣ سنوات ، وهذه البذور تهاجم بواسطة نوع من الخنافس *Apten atelea* التي تتلف من ٥٠ - ٩٩٪ من بذور كل شجرة مصابة . وفي نفس الوقت لا تهاجم هذه البذور بواسطة ١٠٠ نوع على الأقل من المفترسات الموجودة في نفس الظروف البيئية . وعند تحليل الأحماض الأمينية الحرة وغير البروتينية في البذور ثبت وجود تركيزات عالية من حمض أميني حامضي وآخر متعادل ، وهي تختلف تمامًا عن أية أحماض أمينية معروفة ، ولم يتمكن من فصلها كروماتوجرافيًا .

ولقد وجد أن مشتق حامض الجلوتاميك أعطى تأثيرات متشابهة على الجراد بتركيزات تفوق من ١٠ - ١٠٠ مرة حامض الجلوتاميك ، ولكن الحامض الثاني لم يحدث تأثيرات مضادة للجلوتامات . واتضح عدم مقدرة مشتق البيرولين على نمو البادرات النباتية ، بينما أدى مشتق الجلوتامات إلى تثبيط نمو الساق والجذر ، مما يحفز استمرار البحوث والدراسات في هذا المجال .

وهذا يتطلب البحث - وباستمرار - عن مصادر جديدة للمركبات الطبيعية ذات النشاط البيولوجي في الحشرات ، أو النباتات ، أو الفطريات وغيرها . ويتوقف تحقيق النجاح على مهارة وتضافر جهود الكيميائيين ، والبيولوجيين ، وعلماء الكيمياء الحيوية والميكروبيولوجيا . والمواد الطبيعية قد تحتل مصادرًا بأسلوب عشوائي ، أو بالاختيار المدروس نتيجة لتوافر معلومات محددة عن احتواء العائل الممين على مواد ذات نشاط بيولوجي ، أو نتيجة للملاحظات ميدانية مؤكدة ، ومن ثم تختبر جميع المصادر المتاحة على نطاق صغير ضد مختلف الآفات الحشرية ، وكذلك معرفة تأثيراتها على نمو النباتات والحشائش ، ودورها كمنظمات نمو .. وستتاول في هذا المجال مصادر جديدة طبيعية :

### ٤ - الوضع الحالي للمضادات الحيوية الزراعية في اليابان

#### Agricultural Antibiotics

بدأت فكرة استخدام المضادات الحيوية كمواد واقية من الإصابة بالأمراض النباتية عام ١٩٥٣ - ١٩٥٤ ، وبعد اكتشاف مركب *Blasticidin/S* ونجاحه في مكافحة الفطريات المسببة للبقعة الأرز .

وانجهدت البحوث بمجدية كبيرة نحو إيجاد مصادر أخرى تفيد في مكافحة أمراض أخرى . وفى خلال العشرين سنة الماضية تم الكشف عن مايقرب من ٢٠ مركبًا ذات درجات عالية من التخصص أطلق عليها المضادات الحيوية الزراعية ، لأنها لا يقتصر استخدامها على مكافحة الآفات ، ولكن لبعضها علاقة بزيادة الإنتاج . وتحتل اليابان الصدارة فى هذا المجال ، نظرًا للزراعة المكثفة والضرر الرهيب الذى تحدثه الأمراض النباتية للأرز . ومن أشهر مركبات مكافحة لفحة الأرز Blastocidin ، والـ Kasugamycin . وهناك العديد من المضادات التى ثبت نجاحها ضد الفطريات المسببة للفحة الساق Rhizoctonia solani فى الأرز ، مثل : معقد البوليكتسين polyxin ، والفاليوميسين A ، والقومايسين B . ولقد تم الكشف عن مضاد حيوى اسمه الميلديوميسين Mildiomycin تنتجه الأكتينوميسيس Streptosericium remofaciens ، وهو فعال فى مكافحة الفطريات المسببة لليياض الدقيقى ، كما أنه يسلك سلوكًا جهازيًا .. وهناك مركب SF-1917 الذى تنتجه سلالة معينة من Micromonospora sp. وثبتت فعاليته الشديدة ضد لفحة الساق فى الأرز . ولقد اكتشف مركب Capamycin لمكافحة ذبول الخيار المسبب عن الفطر Phytophthora capsici . وبالنسبة لمرض التفاح الذى يصيب أشجار التفاح تم الكشف عن المضاد الحيوى hygrolidin الذى يمنع ويبطئ نمو الميكروب الفطرى Valsa ceratosperma بتركيز ٥ ميكروجرام/مليلتر .

وفى مجال مكافحة الحشائش تم الكشف عن أحد المضادات الحيوية التى تقتل الحشائش عن طريق تثبيط عملية تخليق الجلوتامات . ويتميز المركب بوجود رابطة ك - فو - ك ، ويطلق عليه الاسم Blaiaphos .

وفى مجال مكافحة الكوكسيديا الخطير الذى يصيب الدجاج ويحد من نجاح مزارع التربية ، تم الكشف عن مضاد حيوى للوقاية من المسبب Streptomyces albus يطلق عليه الاسم Salinomycin .

والسؤال المطروح الآن يتمثل فى مدى إمكانية استخدام المضادات الحيوية منفردة أو مخلوطة مع المبيدات التقليدية لمكافحة آفة أو مجموعة آفات على عائل معين . ومع نجاح بعض هذه المركبات على نطاق تجارى فى مكافحة الآفات تجب معرفة العوامل المحددة لاستخدامها ، وماهى تفاعلاتها فى البيئة ، وماهى الاعتبارات والقيود التى يجب أخذها فى الاعتبار قبل التوصية باستخدامها ، خاصة السمية على الثدييات ومخلفاتها فى المواد الغذائية ، ووسائل التخلص من البقايا فى البيئة المائية والهوائية وغيرها . ويكفى للدلالة على سمية هذه المركبات القليلة ومدى أمان استخدامها ، بالمقارنة بالمبيدات أن الجرعة النصفية القاتلة لمركب Mildiomycin على إناث الفئران المعاملة بالحقن فى الوريد هى ٥٩٩ مللجم/كجم من وزن الجسم ، بينما كانت ٥٢٥ مللجم / كجم عند معاملة عن طريق الفم ، ولم تظهر أية أعراض جانبية ضارة على الفئران التى غذيت على غذاء معامل لمدة ٣٠ يومًا متتالية بجرعة مقدارها ٢٠٠ مللجم / كجم يوميًا .

وفى هذا المقام تجدر الإشارة إلى ماوجده الباحث Kiyoshi Isono وآخرون فى عمل المضادات

الحوية بمعهد البحوث التطبيقية بالكيمياء باليابان من اكتشاف مضادات حيوية تثبط تكوين وبناء جدر الخلايا الفطرية . ولقد تم تجهيز نوعين خلال عملية تخمر لنوع من الـ *Streptomyces sp.* ، وأطلق عليهما نيوبتين أ ، ب Neopeptins تركبيهما البنائي ك ٥٣ يد ٨١ ن ١١ ن ١٩ ، ك ٤٥ يد ٨٣ ن ١١ ن ١٩ على التوالي . ولقد ثبت تأثيرهما الفعال في مكافحة فطريات البياض الدقيقي الذي يصيب الخيار .. كما اتضح أنهما عبارة عن Peptolides تتكون من ثمانية أحماض أمينية ، مثل : السرين ، وحامض الإيسارتيك ، والفينيل ألانين ، وحامض الهيدروكسي جلوتاميك ، وحامض الإيسارتيك ، وحامض الميثايل جلوتاميك ، وحض آخر غير معروف ، كما تحتوي السلاسل الجانبية على أنواع معينة من الأحماض الدهنية .

ويمكن الإشارة إلى أن المبيدات الفطرية Dichtone ، والـ Chloranil التي مازالت تستخدم في تغطية بذور النباتات ما هي إلا منتجات صناعية استنبطت من مواد طبيعية . وفي الوقت الحالي تعتبر الخضروات مصدرًا أساسيًا للمواد التي تصلح كمبيدات حشرية طبيعية . ولقد بدأت صناعة المبيدات التخليقية منذ ( ١٩٣٠ ) بمركبات الألكيل ثيوسينات « ثيانات » . وبعدها تطور الكشف واستمر بداية منذ اكتشاف مركب الـ د . د . ت عام ١٩٤٢ . وتعتبر مركبات النيكوتين والديمرس والروتينون وغيرها من أشهر المركبات الطبيعية كمبيدات حشرية من حيث الخواص ، والفعالية ، والمستوى التجارى .

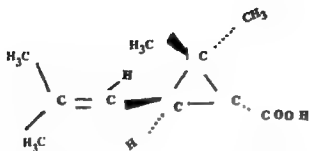
## Botanical insecticides

## ثانيًا : المبيدات الحشرية من أصل نباتي

### Pyrethrins

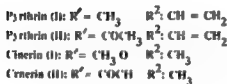
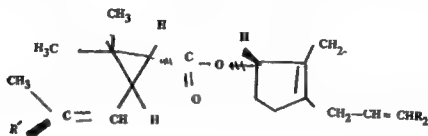
### ١ - البيروثرينات

تعتبر زهور البيروثرم الجافة للنوع *Chrysanthemum cinerariifolium* المصدر الرئيس لهذه المركبات الفعالة كمبيدات حشرية . ويعتقد أن الموطن الأصل هو الشرق الأوسط ، ثم دخلت أوروبا ، ثم اليابان وأفريقيا وجنوب أمريكا . ولا توجد إحصائيات دقيقة عن إنتاج هذه المركبات . وفي عام ١٩٦٧ وصلت إلى ٢٠,٠٠٠ طن ، ويعتقد أنها تناقصت الآن . والمستحضر المستخدم في مكافحة الحشرات يوجد تحت اسم « بيروثرين » ، وهو قليل الضرر للثدييات والنباتات ، ولكنه شديد الفعالية ضد الحشرات ، كما أنه يمتاز بإحداثه للشلل السريع أو الصرع Knock-down ضد الحشرات الطائرة ، ولا تستخدم هذه المواد في الوقت الحالي تحت الظروف الحقلية ، نظرًا لشدة حساسيتها للضوء وانجهاها . وتصل نسبة المادة الفعالة في الزهور إلى الحد الأقصى عند تمام الإزهار . ومن المعروف أن المواد الفعالة الموجودة طبيعيًا في الأزهار عبارة عن إسترات لحامض الكريزانتيم . والفعل الإبادة في المستخلص يرجع لوجود ستة مركبات هي : البيروثرين I ، والبيروثرين II ، والجاسمولين I ، والجاسمولين II ، والسيتينين I ، والسيتينين II ، ويكفى أن نوضح تركيب الشق الحامض (شكل ١-٢) .



(+) transchryzanthemic acid

والهيكل الأساسي للإسترات يمكن توضيحه فيما يلي :



شكل ( ٢ - ١ ) : التركيب الكيميائي للشق الكحولي للبيروثينات الطبيعية

ويتم استخلاص هذه المواد الفعالة من الزهور الجافة باستخدام المذيبات العضوية ، مثل : البتروليم إيثير ، والهكسان ، أو الأيزوبروبيل إيثير ، ثم يعاد الاستخلاص بمحلول قلوي مع النيتروميثان ، فنحصل على مخلوط من الإسترات السابقة . ولقد أدى نجاح هذه المستخلصات إلى محاولات عديدة في سبيل تخليق مركبات تماثلها في التركيب والصفات ، مع تلافي عيوب التحلل الضوئي وعدم الثبات ، ومن ثم تم الكشف عن العديد من البيروثينات المصنعة التي تحتل الآن الدور الأساسي في مكافحة الآفات الزراعية ، والتي لها كذلك علاقة بصحة الإنسان كما سيأتي فيما بعد .

## Rotenone and Rotenoids

### ٢ - الروتينون والروتينويدز

في الماضي البعيد كان سكان جزر مالايا يستخدمون أحد نباتات العائلة البقولية المسمى توبا tuba للحصول على الأسماك . وكان الجنس Derris أكثرها فعالية ضد السمك والحشرات . وتعتبر دول

شرق آسيا هي الموطن الأصلي لهذه النباتات . واستخدمت جلور الديريس كمبيدات حشرية . وفي عام ١٩١٢ تم فصل مركب كيميائي من نبات *Derris chinensis* ( روتين roten ) النامي في فرموزا ، وأطلق عليه الاسم روتينون Rotenone . ولقد وجد أنه ينصهر على درجة حرارة ١٦٣°م ، وتركيبه الكيميائي كيتون ك ٢٣ يد ٢٢ أ ٦ ، وبعد ذلك تم الكشف عن أربعة مشتقات للروتينون من أنواع أخرى من النباتات البقولية أطلق عليها الروتينويدز Rotenoids . ولقد نجح Miyano عام ١٩٦١ في تخليق الروتينون معملياً ، وبعد ذلك نجح Fukami وآخرون في تخليق الديجيولين واللايتون ، وبعد ذلك تم تخليق مركب مناسيرون . واليوم تجري دراسات مكثفة على هذه المجموعة من المركبات ، نظراً لكفاءتها في تثبيط النظام الناقل للإلكترونات في الميتوكوندريا . وتشابه الروتينويدز مع الأيزوفلافينات الموجودة طبيعياً في النباتات ، ومن أمثلتها : مركب التوكسيكارول أيزوفلافون ، والثيونون ، والميتون ، والمندالون وغيرها . ويتميز الروتينون بفعله البطيء ضد الحشرات ، سواء عند المعاملة بالحقن ، أم باللامسة . ولقد وجدت علاقة بين التركيب الكيميائي للروتينويدز وفعالها البيولوجي على الحشرات ، وذلك نتيجة للاختلاف في تأثيرها التثبيطي على أكسدة الجلوتامات في عضلة الحشرة ، وكذلك تثبيط التوصيل الكهربائي في الأحيال العصبية . ويكون التأثير السام على الثدييات قليلاً ، حيث إن الجرعة القاتلة النصفية تساوي ٣٠٠٠ مللجم / كجم في الأرانب . وكان يعتقد بضرورة وجود تركيب حلقي معين في الجزيء ، حتى يحدث التأثير السام ، ولكن صرف النظر عن هذه الفكرة حديثاً نتيجة لكفاءة مشتق الأستاتيل روتينون .

### Nicotine and Alkaloides

### ٣ - النيكوتين والألكالويدز الموجود في الدخان

استخدم مستخلص أوراق الدخان منذ عهد بعيد في مكافحة الآفات ، وكذلك وقاية البلور والتفاوى من الإصابة ، وكذلك استخدم بطريقة التدخين لما له من خواص متطاهرة وتأثيرات طاردة للحشرات . وفي البداية جهزت مخضرات مائية ( ١٠ - ١٠٪ ) ، وبعد ذلك على صورة سلفات نيكوتين ٤٠٪ . ولقد تم عزل النيكوتين من أكثر من ١٨ نوعاً من الدخان Nicotiana ، ومن بينها *rustica* ، والـ *tabacum* . والأول يستخدم لاستخلاص النيكوتين منه ( ١٨٪ ) ، والثاني يستخدم في أغراض التدخين ( ٦٪ ) . وهذه المكونات وغيرها عبارة عن ألكالويدز ، ومن أهمها التورنيكوتين الذي يمثل ١٪ من محتويات الورقة . وهناك الأناباسين في شجرة الدخان *N. glauca* التي تنمو في الأرجنتين وأوروغواي ، ويوجد بنسبة ١ - ٢٪ في المتوسط . وتوجد كذلك ألكالويدز أقل أهمية وبكميات صغيرة ، مثل : الميوسمين ، والنيكوتينين ، والأناتابين وغيرها . والوضع الحالي لتجهيزات النيكوتين واستخداماتها في مكافحة الآفات يشير إلى نقص معدلات الإنتاج والاستهلاك لحده كبير ، نظراً لوجود المركبات المخلفة والبديلة . ويقدر الإنتاج الحالي بأقل من مليون رطل سلفات النيكوتين . ويجهز النيكوتين في صورة مستحضرات جافة أو سائلة ، وهذا يستدعي تحمير النيكوتين نفسه من مستحضراته عند التطبيق حتى يحدث التأثير المطلوب ، لذلك تضاعف

النشاطات ، مثل : الصابون ، وكازينات الكالسيوم التي لها تأثير فعال في تحريم النيكوتين ، وكذلك تحسين صفات الرش . وكلما زادت قلوية حلول الرش ، زادت فعاليتها . ولقد أجريت محاولات كثيرة لتنشيط فعل النيكوتين بخلطه بمبيد آخر أو بمادة منشطة مثل الفثالونتريل . ولا يترك النيكوتين مخلفات على الأسطح المعاملة ، نظرًا لتطاييره الشديد . وإن وجدت بعض المخلفات تكون غير ضارة . ولا يسبب النيكوتين أية تأثيرات جانبية ضارة على النباتات المعاملة ، ولو أن بعض الدراسات قد أظهرت وجود تأثيرات ضارة على النمو والتزهير لبعض نباتات الفول . وقد حدث العكس مع نباتات أخرى ، وهذا يتوقف على نوع النبات والمستحضر ، ويحدث الموت في الحشرات بتتابع معروف خلال ساعة من التعرض للمبيد ، ويؤثر المركب على نشاط إنزيم الأسيتايل كولين إستيريز . والنيكوتين شديد السمية على الثدييات ، وهذا يتوقف على الجرعة ، فالذين يدخنون السجائر ( ١ - ٢ مللجم / سيجارة ) يحدث لهم تنشيط في الجهاز العصبي المركزي دون أية أضرار ، بينما الجرعات العالية تسبب شللًا قاتلاً . والجرعة القاتلة النصفية على القفاز ٢٣,٥ مللجم / كجم ، وتختلف النيكوتينويدز في تأثيرها على الكائنات المختلفة . ولا توجد ميزة تفضله عن المبيدات المختلفة ، فهو شديد التكلفة ، وتداوله غير مستحب ، كما أنه شديد السمية للإنسان والحيوانات الراقية ، وهو غير متعدد الأغراض ، كما أن سلوك مخلفاته مازال على جدل كبير ، وتحدث له أكسدة في الضوء مما يقلل من أثره الإبادي على الحشرات المستهدفة ، ولكنه لا يحدث تأثيرات جانبية ضارة على النباتات .

#### ٤ - مركبات الأيزوبوتيل أميدت غير المشبعة Unsaturated isobutylamides

تم عزل عدد من المبيدات الحشرية من نباتات العائلة المركبة واللفتية . ولقد وجد أن تركيبها عبارة عن أيزوبوتيل أميد غير مشبعة للأحماض الأليفاتية والمتشعبة ذات ذرات الكربون من ١٠ - ١٨ ، وتم تعريف بعضها ، وهي تتميز بصفتين رئيسيتين هما : التأثير القاتل ، والتأثير الصارع السريع على الحشرات الطائرة ، ولكنها غير ثابتة تحت الظروف البيئية ، لذلك تضاعفت الجهود بهدف تخليق مركبات ثابتة فعالة ضد الحشرات القليلة الحرفة .

ومن أهم المواد في هذه المجموعة مركب pelitorine ، وأطلق عليه في البداية بيرثرين ، وهو موجود في جذور بعض النباتات الطبية *Anacyclus pyrethrum* في شمال أفريقيا ، خاصة الجزائر ، حيث يستخدم النبات في معالجة أمراض الأسنان وتنشيط إفراز اللعاب . والمركب عديم الطعم ، غير نشط ضوئيًا ، يذوب في معظم المذيبات العضوية ، ولا يذوب في الماء ، ويسبب حرق اللسان . ويحدث للمركب هياجًا في الأغشية المخاطية للأنف والحلق في الإنسان الذي يقوم بإجراء التجارب للعملية والميدانية عليه . ونظرًا لعدم ثباته خارج المذيبات العضوية ، فإن مستقبل استخدامه كمبيد حشري محدود للغاية . ولقد أمكن التغلب على ذلك جزئيًا بتحصير مستحضرات في صورة محاليل أليدروكربونية ، كما أن التأثير المهبج على الأنف والحلق يقلل من استخدامه للرش خارج المنازل . وهناك مركبات أخرى من نفس المجموعة ، مثل : Anacyclin الذي يوجد في الجذور مع المركب

السابق *pellitorine* ، وكذلك مركب *Spilanthol* الذى يوجد فى الأجزاء الهوائية لنبات *Spilanthus* *oleraceae* ، وكذلك مركب *Affinin* من جذور بعض النباتات البرية التى تنمو فى المكسيك *Heliopsis longipes* بنسبة ٢,٣٪ ، ومركب الـ *Scarbin* من جذور نباتات *Heliopsis scabra* ، ومركب *Heliopsin* فى جذور النباتات السابقة ، ومركب *Echinaccin* فى جذور *Echinacea angustifolia* ومركب *Sanshool* الموجود فى ثمار وقلف أشجار *Zanthoxylum piperitum* المعروفة باسم *asakura* *sansho* فى اليابان ، ومركب *Herculin* فى قلف أشجار *Zanthoxylum clava-herculis* ، وهو شديد السمية على الذباب . وتحتوى هذه الأشجار كذلك على المركب *Neoherculin* .

## ٥ - المبيدات الحشرية الأقل أهمية ، والمستخرجة من النباتات

### Quassin and Neoquassin

( أ ) مركبات الكومارين والبيكواسين

توجد هذه المركبات فى مستخلصات الخشب والقلف الخاص بأشجار *Quassia amara* ، وتتراوح نسبته أقل من ٠,٢٪ ومستحضراتها المائية بتركيزات من ١,٥ - ٣٠٪ .

ولقد ثبتت كفاءة هذه المركبات ضد ذبابة الرمل ١٣٨ مللجم / كجم عن طريق الحقن ، بينما كانت ٥٤٦ مللجم / كجم عن طريق الفم .

### Sabadiella and Hellebore

( ب ) مركبات مستخرجة من نباتات الساباديللا والهلبور

مستخلصات ويزومات الهلبور ونبات الساباديللا تحتوى على مركبات ستيرويدية ذات تأثير فعال ضد بعض الحشرات ، وتستخدم على صورة مسحوق ، ولكنها تفقد فعاليتها بسرعة عند التعرض للضوء والهواء . والألكالويدز الفعالة عبارة عن استحداث للألكاليل أمين المتعددة ، ويوجد منها خمسة مشتقات فى الساباديللا ، وخمسة عشر مركباً فى مستخلصات الهلبور . ويطلق عليها الاسم *Veratrum alkaloides* . ولقد أثبتت بعض المركبات كفاءة ضد بعض الحشرات عن طريق اللمس وكسوم معدية ، وكان التأثير كبيراً ضد الحشرات التنصيفية الأجنحة . وتعتبر مركبات *Veratridine* أكثر فعالية ضد الذباب المنزلى من الـ *Cevadin* . وبالنسبة لحشرة البق التى تصيب حشيشة اللين ثبتت شدة فعالية الثيفادين بنسبة أكبر من الفيلتردين . ودراسة التأثيرات التركيبوكولوجية السامة ضد الثدييات اتضح أنها شديدة السمية ، وللأسف الشديد أن مستخلصات هذه النباتات استخدمت لفترة طويلة كأدوية . ولقد تراوحت الجرعات التنصيفية المقاتلة عن طريق الفم ضد الفئران من ٥ إلى ١٢,٥ مللجم / كجم . ولقد امتدت سمية هذه الألكالويدز للأسمك والضفادع والحشرات . ومن الإسترات المشهورة : *germine* ، والـ *protoverine* ، وهى مضادات للتوتر العصبي .

### Ryania

( ج ) مركبات مستخرجة من نباتات الريانيا

جهزت مستحضرات جافة من الجذور والأوراق والسيقان الخاصة بنباتات *Ryania speciosa* ،



ومتوسط الألكالينز الفعالة ٠.٠٢ ٪ ، والمسامة ريانودين Ryanodine ، وله أربعة مشتقات تختلف في خواصها الطبيعية والكيميائية والبيولوجية .. والريانودين يتهدج - وبسرعة - ويتحول إلى مشتق ثابت ، وهو anhydroyanodine .

وتؤثر الريانينا على الحشرات بالملامسة ، وكسم معدي ، وتأثيراتها بطيئة ، وتحدث نقصاً ملحوظاً على الكفاءة التناسلية للحشرات ، وكذلك تقل حركتها وتموت من الشلل ، ويرتفع معدل استهلاك الأكسجين . ولقد استخدمت أساساً ضد النقايات في الذرة . ونظراً للتكلفة المرتفعة لتجهيزها ، وكذلك عدم ثباتها قبل استخدامها ، إن لم يكن قد أوقف تماماً . وتمتاز هذه المركبات بسميتها النسبية المعقولة ضد الثدييات . إذا أخذت عن طريق الفم ، فالجرعة التصفية القاتلة على الأرانب تساوي ٦٥ مللجم / كجم من وزن الجسم ، وأعلى من ذلك بكثير في حالة الفئران .

ومن أحدث الدراسات في هذا المجال تلك التي أجريت بكلية الزراعة - جامعة المنوفية - عام ١٩٨٥ ، حيث تم استخلاص ثمانية نباتات تقع تحت مجموعة من العائلات المختلفة ، والتي تمتاز بمقدرة عالية على تكوين بعض المركبات الفعالة ، وهي تمثل المحاصيل الحقلية ( الطماطم ، والقلقاس ، والإسفاناخ والحشائش الحولية ( عنب الدبيب ، الكبر ، اللبنة ) ، بالإضافة إلى بعض الحشائش المعمرة التي تنمو بصورة برية في صحراء مصر الغربية ( شبح الجبل ، شبت الجبل ) .

كما سبق .. يتضح مدى خصوبة ميدان البحث عن مبيدات من أصول نباتية . وتشير المراجع الخاصة بالدراسات السابقة عن وجود آلاف من النباتات التي تتبع العديد من العائلات النباتية ، تحتوي على مواد ذات نشاط بيولوجي على العديد من الكائنات الحية ( حشرات - نباتات - ميكروبات .. وغيرها ) ، ولكن تنفلت سميتها على الثدييات تفوقاً كبيراً ، ومن أكثر عيوبها عدم الثبات الكيميائي تحت الظروف البيئية المختلفة . وعلى الرغم من ذلك .. يجب توجيه الجهود للكشف عن هذه المصادر النباتية ، ومحاولة استخراج المواد السامة الموجودة فيها ، ومعالجتها ، وتخليقها ، وإنتاجها على نطاق تجاري تبعاً للقواعد الدولية المتعارف عليها في هذا المجال . وهذه المواد قد تفيد في الاستخدام المباشر كسموم ، أو كمنشطات للسموم التقليدية ، أو كإضافات للتغذية ، أو كجاذبات جنسية ، أو هومونات وغير ذلك مما يفيد في مكافحة الآفات الزراعية ، والتي لها كذلك علاقة بصحة الإنسان .



## الفصل الثالث

### مركبات الكلور العضوية

أولاً : ال ( د. د. ت ) ومشتقاته .

ثانياً : سادس كلوريد البنزين ، والليندين .

ثالثاً : المركبات الحلقية الكلورينية ( السيكلو داين ) .



## الفصل الثالث

### مركبات الكلور العضوية

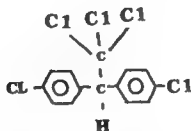
#### أولاً : ال ( د. د. ت ) ومشقاته

تعتبر مركبات هذه المجموعة من أوائل الكيميكاليات التي فتحت مجالاً جديداً في مكافحة الآفات ، فقد استخدمت على نطاق واسع ضد العديد من الآفات الضارة من مختلف الرتب والعائلات . ولقد سجل إنتاج هذه المواد ، وحجم مبيعاتها واستهلاكها رقمياً قياسياً ، ويعتقد المؤلفون أن ذلك لن يتحقق لأية مجموعة أخرى . وذلك نتيجة لخلو الساحة من أية مركبات مصنعة ، كما أن الآفات كانت شديدة الحساسية لعدم سابق تعرضها لأية كيميائيات . ونظراً لأهمية الدور الذي لعبته مبيدات هذه المجموعة ... تؤكد الدور الاستراتيجي لصناعة المبيدات من ذلك الوقت حتى الآن . وتشمل المجموعة ال ( د. د. ت ) ومشابهاه ، وسادس كلوريد البنزين ، والثرينات الكلورية . والمركبات الحلقية ذات الروابط الداخلية .

وبالصدفة البحتة تمكن زيدلر Zeidler الألماني عام ١٨٧٤ من تحضير مركب ال ( د. د. ت ) ، وإليه يرجع الفضل في اكتشاف وتحضير مركبات أخرى ذات فعالية بيولوجية . قام هذا الباحث بعد ذلك بتسجيل خواص المركب الطبيعية والكيميائية ، دون أن يعلم شيئاً عن أهمية اكتشافه في مجال مكافحة الآفات . وفي معامل شركة جي.جي. السويسرية حالف الباحث مولر Muller عام ١٩٣٩ الحظ في الكشف عن فاعلية ال ( د. د. ت ) على الحشرات ، وأنشئ أول مصنع لتحضير هذا المركب في الولايات المتحدة الأمريكية عام ١٩٤٣ بعد ثبوت فعاليته ضد العديد من الآفات . وظل ال ( د. د. ت ) حكراً على الحلفاء حتى انتهاء الحرب العالمية الثانية ، حيث دخل على نطاق واسع في الاستخدامات المدنية ، خاصة في مكافحة الآفات التي لها علاقة بالصحة العامة ، مثل : الذباب ، والبعوض ، والقمل . وذلك لقلة الضرر الناجم عنه إذا ما اتخذت الاحتياطات اللازمة عند التطبيق من جهة ، وقلة المصادر الطبيعية المحتوية على مواد سامة ضد الحشرات ، مثل : البيرثروم ، والروتينون من جهة أخرى .

ونظراً للاستخدام المكثف لل ( د. د. ت ) ، وللمركبات التابعة لنفس المجموعة تمكنت

الحشرات المختلفة من تطوير نفسها ، وإنتاج سلالات مقاومة لها ، بل وظهرت مقاومة مشتركة بين المبيدات الكلورينية ، وغيرها من مبيدات المجموعات الأخرى ، مثل : البيرثرينات المختلفة والطبيعية .



ولم تزل الطريقة المثل لتحضير الـ ( د.د.ت ) هي نفسها الطريقة التي وضعها زيدلر من تفاعل الكلورال ( ١٤٧ جزءاً ) مع الكلورين ( ٢٢٥ جزءاً ) ، في وجود حامض الكبريتيك المركز ( ١٠٠ جزء ) . وهناك طرق أخرى كثيرة تستهدف تقليل كميات حامض الكبريتيك في طريقة زيدلر . ويختلف تركيب الـ ( د.د.ت ) الخام تبعاً لعملية ، وخطوات التفاعل ، ويعتبر مشابه الباربا - الباربا المركب الفعال والمسؤول عن الإبادة ضد الحشرات ، والذي يمثل ٧٠٪ من ناتج التحضير . كما وجد بعض الباحثين ١٣ مركباً آخر ، بعضها يعتبر كشوائب ، وبعضها ذو تأثير إبادة ، ولكن بدرجة تقل كثيراً عن الـ ( د.د.ت ) . وللمركب التجاري مدى انصهار ٨٩°م ، ويحتوي على ٤٨ - ٥١٪ كلورين عضوي ، وتبلغ درجة حموضته من ٥ إلى ٨ . ويحتوي الـ ( د.د.ت ) النقي على ٩٩٪ من مشابه الباربا - باربا ، وتبلغ درجة انصهاره ١٠٧°م . وتحدث المواد التالية انبعاثاً لـ ( د.د.ت ) بدرجات متفاوتة :

( أ ) مواد تحدث انبعاثاً شديداً لـ ( د.د.ت ) مثل : كلوريد الألومنيوم ، والكروميوم ، وبرادة الحديد والكافولين ، والنيكوتين ، والصلب غير القابل للصدأ ، والحجر الجيري .

( ب ) مواد تحدث انبعاثاً بسيطاً لـ ( د.د.ت ) مثل : البنتونيت ، ومزيج بوردو ، وكلوريد النحاس ، والبروفيليت ، والكبريت ، والتلك ، وثيوكربامات الحديد ثنائي الميثيل .

( ج ) مواد لا تحدث انبعاثاً لـ ( د.د.ت ) مثل : الألومينا ، وكبريتات الأمونيوم ، والبوتروم ، والروتينون ، وكلوريد الصوديوم ، ونترات الأمونيوم ، وغيرها .

ومن أهم صور الـ ( د.د.ت ) المستخدمة : المحاليل ، والمعلقات ، وسوائل الرش ، ومساحيق التعفير ، والأيروسولات ، والدهانات . كما جهزت غالبية المحاليل مع المواد الأخرى ، ومن أهمها :

١ - محاليل في المذيبات العضوية للاستخدام المباشر .

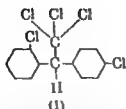
٢ - محاليل مركزة في المذيبات العضوية مضافة إليها مواد مستحلبة ، حتى يمكن مزج

- ال ( د.د.ت ) مع الماء ليستخدم في صورة مستحلبات .
- ٣ - غاليط مع المساحيق الحافنة بالإضافة إلى المواد البللة حتى يمكن التطبيق في صورة معلقات مائية .
- ٤ - غاليط مع المساحيق الجافة لتستخدم كمساحيق تعفير .
- ٥ - غاليط أو محاليل مع غازات حاملة خاملة تحت ضغط في الأيروسولات .
- ٦ - غاليط أو محاليل في الدهانات ومواد التلميع .
- ٧ - غاليط أو محاليل لتشيع الورق والأقمشة وغيرها .

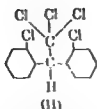
ويؤثر ال ( د.د.ت ) والمبيدات الكلورينية الأخرى على الحشرات كسموم معدية ، وكذلك بالملامسة . وتعتبر أساساً سموماً عصبية ، وبعد الرسخ بما عليه من أعضاء الحس من أكثر المواضيع تأثراً بال ( د.د.ت ) ؛ لذا يحدث الشلل في البداية في الأرجل ، ثم ينتقل إلى بقية أجزاء الجهاز العصبي المركزي ، وهو شديد الخطورة على الطفيليات والمقترسات النافعة . ومن المؤسف أن هناك العديد من سلالات الحشرات المقاومة لفعل المركب من جراء الاستخدام المكثف غير الواعي . ولقد حدثت زيادة وبائية في الآفات غير الاقتصادية بعد استخدام ال ( د.د.ت ) في مصر ، مثل : العنكبوت الأحمر ، والعمّ . ويعتبر إفراز ال ( د.د.ت ) ، أو نواتج تحياله في لبن انماشية والأبقار التي تنفذي على نباتات ملوثة من أخطر الأمور . ولاتأثر النباتات إذا استخدم ال ( د.د.ت ) بالتركيزات الموصى بها . وتعد القرعيات كذلك في غاية الحساسية لهذا المركب .

وال ( د.د.ت ) متوسط السمية على الإنسان والحيوان ، فالجرعة النصفية القاتلة عن طريق الفم تبلغ حوالي ٢٥٠ ملليجرام/كجم ، وهو شديد الضرر على الأسماك ، ويفيد في مكافحة يرقات البعوض ، ولم يزل يستخدم لهذا الغرض في السودان ، وقول الخليج العربي ، وغيرها من الدول الأفريقية . ولا يضر ال ( د.د.ت ) الكائنات الدقيقة التي تسكن التربة ، خاصة تلك التي تقوم بشييت النيتروجين ، إلا أن المادة تتراكم في التربة . وهناك سجلات تشير إلى وجود ال ( د.د.ت ) في التربة منذ أكثر من ٥٠ عاماً حتى الآن ، لأنها بطيئة التحلل .

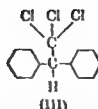
وسنكتفي في هذا المجال بذكر أهم مشتقات ال ( د.د.ت ) بالاسم والتركيب الكيميائي ، حيث يمكن لأي قارئ يرغب معرفة التفاصيل الرجوع للعديد من المراجع ، والكتب العربية ، والأجنبية في هذا المجال ، وخاصة مركبات : الميثوكسي كلور - DDT ، ديالان ، الكلوروبنزيلات ، أوفونران ، أراميت ، كلورادو - ٩ ، DFDT وغيرها كما يتضح من التركيبات التالية شكل (١-٣) .



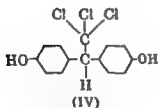
1,1,1-Trichloro-2-(o-chlorophenyl)-2-(p-chlorophenyl) ethane  
(o,p'-DDT)



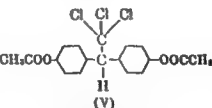
1,1,1-Trichloro-2,2-(o-chlorophenyl) ethane  
(o,o'-DDT)



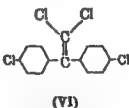
1,1,1-Trichloro-2,2-diphenyl ethane



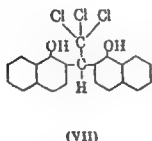
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(hydroxyphenyl) ethane



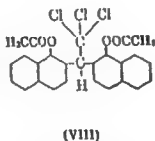
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(acetoxyphehyl) ethane



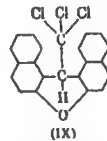
1,1-Dichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl) ethylene



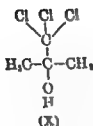
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(1-hydroxynaphthyl) ethane



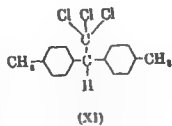
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(1-acetoxynaphthyl) ethane



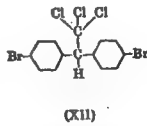
1,1,1-Trichloro-2,2-anhydro-bis(2-hydroxynaphthyl) ethane



(1,1,1-Trichloro-2-methyl-2-propanol)



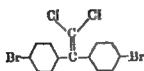
1,1,1-Trichloro-2,2-di-p-tolyl ethane



1,1,1-Trichloro-2,2-bis(p-bromophenyl) ethane

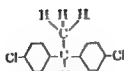
شكل ( ١ - ٣ ) : التركيب الكيميائي والبنائي لمشتقات الـ د . د . ت :





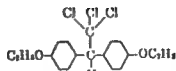
(XIII)

1,1-Dichloro-2,2-bis(p-bromophenyl) ethylene



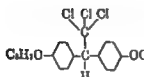
(XIV)

1,1-Bis(p-chlorophenyl) ethane



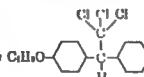
(XV)

1,1,1-Trichloro-2,2-di-p-methoxyphenyl ethane



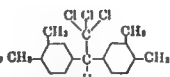
(XVI)

1,1,1-Trichloro-2,2-bis[p-(n-propoxyphenyl)] ethane



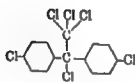
(XVII)

1,1,1-Trichloro-2,2-bis[p-(n-butoxyphenyl)] ethane



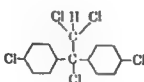
(XVIII)

1,1,1-Trichloro-2,2-di-3,4-xylol ethane



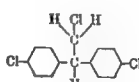
(XIX)

1,1,1,2-Tetrachloro-2,2-bis(p-chlorophenyl) ethane



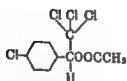
(XX)

1,1,2-Trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl) ethane



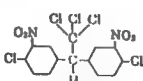
(XXI)

1-Chloro-2,2-bis(p-chlorophenyl) ethane



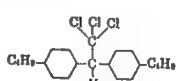
(XXII)

1-(p-Chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethyl ester of acetic acid



(XXIII)

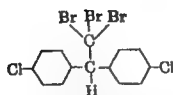
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(1-chloro-3-nitrophenyl) ethane



(XXIV)

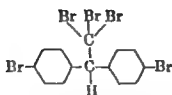
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(p-tert-butylphenyl) ethane

شكل ( ١ - ٢ )



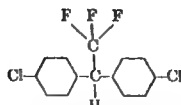
(XXV)

1,1,1-Tribromo-2,2-bis(p-chlorophenyl) ethane



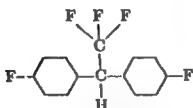
(XXVI)

1,1,1-Tribromo-2,2-bis(p-bromophenyl) ethane



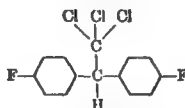
(XXVII)

1,1,1-Trifluoro-2,2-bis(p-chlorophenyl) ethane



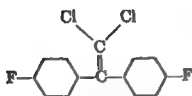
(XXVIII)

1,1,1-Trifluoro-2,2-bis(p-fluorophenyl) ethane



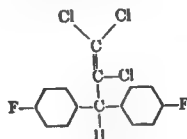
(XXIX)

1,1,1-Trichloro-2,2-bis(p-fluorophenyl) ethane



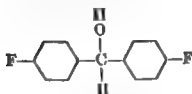
(XXX)

1,1-Dichloro-2,2-bis(p-fluorophenyl) ethylene



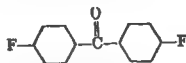
(XXXI)

2,1,1-Trichloro-3,3-bis(p-fluorophenyl) propene



(XXXII)

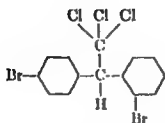
4,4'-Difluorobenzhydrol



(XXXIII)

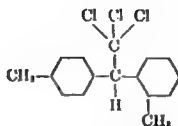
4,4'-Difluorobenzophenone

شکل ( ۱ - ۳ ) . مع



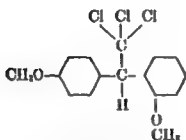
(XXXIV)

1,1,1-Trichloro-2-o-bromophenyl-2-p-bromophenyl ethane



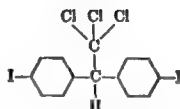
(XXXV)

1,1,1-Trichloro-2-o-tolyl-2-p-tolyl ethane



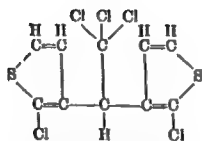
(XXXVI)

1,1,1-Trichloro-2-o-anisyl-2-p-anisyl ethane



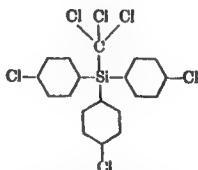
(XXXVII)

1,1,1-Trichloro-2,2-bis-(p-iodophenyl) ethane



(XXXVIII)

1,1,1-Trichloro-2,2-bis-(chlorothiophenyl) ethane



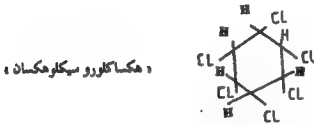
(XXXIX)

(Trichloromethyl)-tris-(p-chlorophenyl) silane

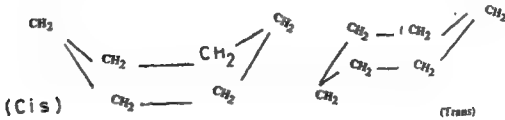
شكل ( ١ - ٣ ) مع

## ثانياً : سادس كلوريد البنزين ، واللدندين

عرف سادس كلوريد البنزين كذلك كمركب كيميائى لسنوات عديدة قبل أن تكتشف خواصه لإبادية ضد الحشرات . ولقد خلق المركب في البداية عام ١٨٢٥ بواسطة Michael Faraday ، عرفت صفاته وتركيبه الكيميائى عام ١٨٣٦ ، كما عرفت ٤ مشابهاً له . وعند بحث أسباب تضارب الفاعلية تم فصل هذه المشابهاً ، واختبار كفاءتها البيولوجية ، حيث تبنت شدة فعالية المشابه « جاما » وهى تسمية خاطئة من وجهة نظر علم الكيمياء ، ويطلق عليه HCH ، أو الجامكسان . ولقد أنتج من هذا المركب ١١ مليون رطلاً عام ١٩٥١ ، ويحضر المركب من كلورة البنزين في وجود الضوء .



ويوجد مركب هكساكلوروسيكلوهكسان في ١٦ مشابهاً فراغياً . ويوجد السيكلوهكسان في صورتين ، هما : السيس ، والترانس .



ويتضح من هذه الأشكال أن ثلاث ذرات كربون توجد في مستوى واحد ، بينما توجد الذرات الثلاثة الأخرى في مستوى آخر . وترتبط كل ذرة كربون بذرة أيديوجين ، وذرة كلور ، لذا يمكن ترتيبها في ١٦ مشابهاً ، وتقع ذرات الكلور في مستوى أعلى ذرة الكربون ، بينما يقع الأيديوجين تحتها . وتختلف المشابهاً في مدى قابليتها للذوبان في المذيبات العضوية . ويقاوم المركب فعل

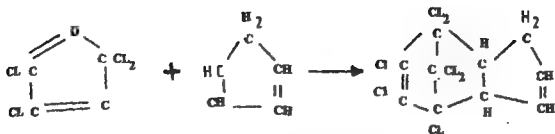
الحرارة ، والأكسدة ، والضوء ، إلا أنه يتحلل في وجود المواد القلوية ، لذا يفقد فاعليته على الحشرات ، وهو أكثر تطايرًا من الـ ( د.د.ت ) ، ولكنه أقل ثباتًا منه . ولا تعتبر مخلفاته على النباتات شديدة السمية . وقد أوقف ، أو تمحّد استخدام هذا المركب بعد أن كشفت دراسات السمية على المدى الطويل عن دور المركب في إحداث السرطانات ، وهكذا الحال مع الـ ( د.د.ت ) . وتشتمل التوصية الوحيدة بـ سادس كلوريد البنزين ، في مصر ، في مكافحة النمل الأبيض تحت الأرض .

أما مركب اللندين مأخوذ من اسم مكتشف مشابه الجاما سادس كلوريد البنزين الباحث Van der Linden ، والذي تمكن من تحضير مستحضر يخترى على ٩٩٪ من مشابه الجاما ونظرًا لهذه النقاوة العالية ، وخلوه من الرائحة استخدم على نطاق واسع . ويحضر المركب بالبلورة من المذيبات المتخصصة ، كما يجهز على صورة مساحيق قابلة للبلل ، ومحاليل مائية ، وأبروسولات ، ومركبات قابلة للاستحلاب . ونظرًا للتكلفة العالية يستخدم اللندين على نطاق واسع في محاليل رش لمكافحة الآفات المنزلية ، ومعاملة التقوى إن اللندين مركب متطاير بدرجة محسوسة على درجة حرارة أعلى من حرارة الغرفة ، مما يؤدي إلى استخدام المبخرات الكهربائية لمكافحة البعوض والذباب ، ولكن سرعان ما تكونت سلالات مقاومة من هذه الحشرات لفعل اللندين . وقد يرش على الأسطح الساخنة ، أو يخلط بمواد قابلة للاشتعال ، ثم يحرق فيتساقط اللندين وتقتل أبقاره الحشرات الطائرة . كذلك جهزت شموع الجاماكسان لتطهير الحازن ، وأماكن وجود بق الفراش ، والبراغيث .

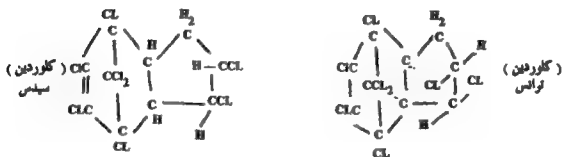
ويؤثر اللندين كسم معد ، وملاس ، ويؤثر كذلك على الحالة الغازية وهو مأمون الاستعمال ، وسميته قليلة تساوى ١٠٠٠ ملليجرام/كيلوجرام من وزن الجسم ، إذا أخذ عن طريق الفم في الفئران ، لذا يستخدم في مكافحة القراد والقمل على صور مفاطس للحيوانات ، ويكافح به الجراد رشًا أو تعفيرًا على صورة طعم سام . ويستخدم كذلك لمكافحة الحفار . ومن أشهر المستحضرات المستخدمة في مصر لمكافحة دودة ورق القطن ، مسحوق الكوتن دسٲ بمعدل ٨ - ١٢ كجم/فدان ، وهو مخلوط من الـ ( د.د.ت ) ، وسادس كلوريد البنزين ( ٣٪ مشابه جاما ) ، الكيريت ، وبودرة تلك . ولقد توقف استخدام هذا المخلوط لوجود بدائل حديثة أكثر كفاءة ، وأثناء في الوقت الحاضر . كما استخدم مستحضر الـ ( د.د.ت ) / لندين ٩/٣٠ لمكافحة ذودة القطن ، ودينان اللوز .

### ثالثاً : المركبات الحلقية الكلورينية « السيكلو داين »

يحتوي الكلوردين من أوائل مركبات هذه المجموعة ، والذي تم تجهيزه في البداية بواسطة Hyman ، ولكن أعلن عنه العالم Kearns وزملاؤه عام ١٩٤٥ ، ثم عرفت خواصه الإيجابية ضد الحشرات فيما بعد ، وممرت خطوات التخليق يتفاعل الهكساكلوروسيكلو بنتادين مع السيكلو بنتادين بهماعل أطلق عليه Diels-Alder كما على :



ويذاب المركب الناتج في رابع كلوريد الكربون ، ثم يعامل بغاز الكلور حيث تنكسر الحلقة الخماسية ، ثم يدخل الكلور ، ونحصل على الكلوردين :

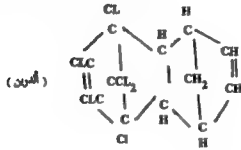


وهناك مشابهاة Endo و Exo ، لم يتمكن الباحث مارش من عزلها . وبالطبع - فإن إحدى المشابهاة شديدة السمية عن الأخرى ، فالجرعة النصفية القاتلة LD<sub>50</sub> لبقة حشيشة اللبن ٤٧ ، على التوالي . ولقد أمكن تجهيز الكلوردين على صورة مركبات قابلة للاستحلاب ، ومعاليل ومساحيق قابلة للبلل ، ومساحيق تمفير . ويتحلل الكلوردين بفعل المواد القلوية . لذا .. يجب تجنب خلطه بالكبريت الجوى ، ومزيج بورديو ، وزرنيخات الكالسيوم . ولايسبب الكلوردين أية أضرار على النباتات ، إذا استخدم بالتركيزات الموصى بها ، وتمثل سميتها على الحيوانات ال ( د.د.ت ) . وتساوى الجرعة النصفية القاتلة على الفئران ٢٢٥ إلى ٢٥٠ ملليجرام / كجم ، من وزن الجسم . ويسبب الكلوردين على المدى الطويل ضرراً كبيراً على الكبد ؛ لذا لاينصح باستعماله على المواد الغذائية ، والمحاصيل الخضراء . ولقد أوقف استخدام هذا المركب في مصر بعد ثبوت التأثيرات السامة الرهيبة كالسرطانات وغيرها .

وهناك مركب آخر يوجد في الكلوردين التجارى عند التحضير ، وهو المبتاكلور . ولقد أمكن فصله وتنقيته من الكلوردين الخام ، ويتميز هذا المركب بمقاومته للتحلل القلوى ؛ لذا يمكن خلطه

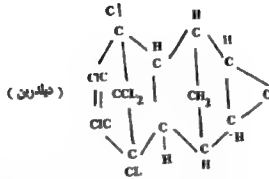
مع العديد من مبيدات الآفات . وتعتبر سميته على الثدييات أكثر من الكلوردين ( ج ق ٥٠ = ٩٠ ملليجيم/كجم عن طريق الفم ) . وهناك العديد من المركبات التي أمكن فصلها من هذه التفاعلات من أهمها الهكساكلور ، والذي لا يتحلل بالقلويات ، وتكون قاعليته على الحشرات أقل من الكلوردين ، وكذلك مركب نوناكلور ( ترى كلور ٢٣٧ ) الذي يتحلل بالقلويات ، علاوة على العديد من المشابهات .

ولى عام ١٩٤٨ أمكن تخضير مركب جديد هو الألدرين ، ويختصر HHDN وهو أحد مشتقات النفثالين .



والمشابه الفعال للألدرين هو خليط ( endo-exo ) ، وهذا المركب ثابت كيميائياً ، لا يتحلل بالقلويات ولا بالأحماض ، ولكنه يتفاعل مع الهالوجينات وغيرها من المواد الأخرى . وتعتبر الأكسدة من أهم التفاعلات ، حيث تنتج مشتقات الإيوكسي ، ويعد مركب الديلدرين من أكثرها فعالية . ولقد ثبت الفعل الإبادة الفوري القوي للألدرين . وعلى النقيض .. لا يتبقى له أثر طويل ، حيث يستمر مفعوله لمدة ثلاثة أسابيع . وفى نهاية ١٩٥٠ تم عزل مشابه للألدرين أطلق عليه الأيزودرين ، والذي يتبع تركيبات ( endo-endo ) . ولم يجد فرصة في التطبيق الميداني نظراً لارتفاع سميته على الثدييات ( ج ق ٥٠ على الفئران ١٢ - ١٧ ملليجيم/كجم ) .

ويختصر مركب الديلدرين يرمز ( HEOD ) ، وهو ناتج من أكسدة الألدرين كما سبق القول . وهو مركب ثابت بالرغم من وجود رابطة الإيوكسي المقاومة للتحلل في وجود الأحماض والقلويات . وهو مركب شديد السمية للعديد من الحشرات ، ويعمل كسم معد وملامس في نفس الوقت ، متغوقاً في ذلك على ال ( د.د.ب ) ، والألدرين . ولا يضر بالنباتات المعاملة إذا استخدم بالتركيزات الموصى بها ، ولكنه شديد السمية على ذوات الدم الحار . وتساوى سميته للحادة ج ق ٥٠ ١٠٠ ملليجيم/كجم .



ويمتص هذا المركب عن طريق الجلد ، تاركًا مخلفات كبيرة على المواد الغذائية نظرًا لثباته العالي في البيئة . ولايسمح باستخدامه في مصر لسميته العالية .

ويعتبر الأندرين مشابه للديلدرين وهو لايتحلل بالقلويات . بينما تعيد الأحماض ترتيب الجزيء ، وتفقد كفاءته على الحشرات ؛ لذا يقلل المركب الخلط بالعديد من المبيدات فيما عدا تلك المركبات التي لها تأثيرات حامضية . وتوجد العديد من المستحضرات ، مثل : المركبات القابلة للاستحلاب ، والمساحيق القابلة للبلل ، ومساحيق التعفير . ولايحدث الأندرين تأثيرات ضارة على النباتات بالتركيزات الموصى بها ، وهو شديد السمية على الثدييات ( ج ق ٥٠ ) تتراوح من ١٠ - ٣٥ مللجم / كجم ) على الفئران ؛ مما يستدعي عناية خاصة عند التطبيق .

ولايمكن أن نغفل مركب التوكسافين Toxaphene ، لارتباطه بمحدوث الإصابة الربوالية لدودة ورق القطن في مصر في أواخر الستينيات نتيجة للاستخدام العشوائي لهذا المركب ، وذلك لمكافحة آفات القطن . وهو أحد مشتقات الكامفين الكلور ، ويعتبر مخلوطًا من مركبين . ويفقد المركب الكلور بالتسخين ، والأشعة فوق البنفسجية والقلويات . ويهتلف التوكسافين العنوت في وجود الرطوبة ؛ لذا لايجب خلطه بالمواد ذات التأثيرات القلوية ، كما أنه ذو تأثير بطيء على الحشرات ولايضر بالنباتات . وتبلغ سميته الحادة ج ق ٥٠ = ٦٠ مللجم / كجم من وزن الجسم ، كما يتحلل المركب بسهولة في التربة .



## الفصل الرابع

### المبيدات الفوسفورية العضوية

أولاً : مقدمة ونظرة تاريخية

ثانياً : الأهمية الحيوية للفوسفور ، والخواص المميزة للمبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية .



## الفصل الرابع

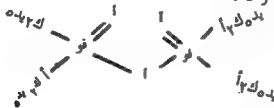
### المبيدات الفوسفورية العضوية

#### Organophosphorus Insecticides

##### أولاً : مقدمة ونظرة تاريخية

لا يمكن لأى مشتغل فى مجال المبيدات ومكافحة الآفات أن ينسى ، أو يتجاهل ماحدث عام ١٩٦٠ م فى مصر ، عندما هاجمت دودة ورق القطن الزراعات القطنية فى مختلف أنحاء البلاد بشراسة ، وبصورة وبائية رهيبة مما سبب خسارة كبيرة فى المحصول . وقد نتج هذا الوضع من جراء الاستخدام المتكرر ، غير الواعى لمبيد التوكسافين لمكافحة دودة ورق القطن ، وديدان اللوز مما أدى لتكوين السلالات الشديدة المقاومة من الحشرة لفعل المركبات الكلورينية . ولم يتخذ القطن فى ذلك الوقت إلا مبيد يتبع مجموعة المبيدات الفوسفورية العضوية ، وهو الديترس . وقد أدت خطورة الحالة إلى عمل جسر جوى بين مدينة كولون بألمانيا الغربية والقاهرة . ومنذ ذلك الوقت احتلت المبيدات الفوسفورية مكاناً متميزاً فى مكافحة الآفات فى جميع أنواع الزراعات المصرية الخاصة بالمحاصيل الحقلية ، والخضروات ، والفواكه ، وكذلك الآفات التى لها علاقة بالصحة العامة .

ولقد بدأت كيمياء المركبات الفوسفورية العضوية عام ١٨٢٠ م ، عندما أجرى Davaine تفاعلاً بين الكحولات وحامض الفوسفوريك . ونشرت فى عام ١٨٤٧ مقالة عن الفوسفينات بواسطة الباحث Thenard ، وفى نفس الوقت اكتشف Cloez إستر حامض الثيوفوسفوريك ، وفى عام ١٨٥٤ قام Clermont بتخليق مركب TEPP ، إلا أنه لم يفتن إلى الكفاءة البيولوجية لهذا المركب الذى يعتبر حلقة الوصل بين الكيمياء العضوية ، والكيمياء غير المعدنية . ولقد مرت ثمانون سنة قبل معرفة أثره فى مكافحة الحشرات .



ومن الإنصاف القول بأن Michaelis الألماني و Arbuzov الروسي هما واضعا أساس المركبات الفوسفورية المضوية ، ففي عام ١٨٩٧ حصل الأول على إستر من تفاعل فوسفيت الصوديوم ثنائية الألكيل مع أيوديد الأيثيل . ويعرف هذا التفاعل باسم « Michaelis-Becker » بينما يعرف تفاعل الفوسفيت ثلاثية الألكيل مع هاليدات الألكيل بتفاعل Arbuzov .

( الإستر الذي حضر بطريقتين مختلفتين في ألمانيا وروسيا )



وفي عام ١٩٠٣ نشر ميخائيليس تخليق المركبات الفوسفورية النيتروجينية من ثلاثي كلوريد الفسفور ، حماس كلوريد الفوسفور ، فوسفوريل كلوريد ، ثيوفوسفوريل كلوريد ، والأمونيا ، والأمينات .




وتعد المركب الأخير مخطط مع

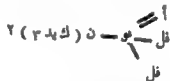


ومن سوء الحظ أن ميخائيليس لم يشر إلى السمية العالية لهذا المركب .

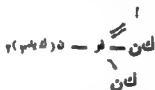
وفي عام ١٩٣٢ تمكن الباحثان Lange & Kruger من تحضير إسترات حامض الفوسفوريك أحادي الفلور ولكنهما أشارا إلى السمية العالية لهذه الإسترات . وفي عام ١٩٤١ ، وخلال الحرب العالمية الثانية ، أجرى Saunders ومعاونوه العديد من الدراسات على إسترات حامض الفوسفوريك الفلوريدي المحتوي على الاميدات ، أو بدون الأميدات .



ولقد اكتشف الباحثان الفعل الطفرى ، والسمية العالية عن طريق الاستشاق لهذه المواد وبدون أى تنسيق مسبق ، كان العالم Schrader يتناول بالبحث مركبات الأحماض الفلوريدية بهدف الحصول على مبيدات أكاروسية ، وكذلك على مواد فعالة ضد المَنَ ، وكان النجاح فى البداية مشجعاً بمركب ميثان سلفونيل فلوريد ( ك يد ٣ كب ٢ فل ) ، والذي مازال يستخدم حتى الآن كأداة مدخنة . ثم قام شرادار بتغيير حمض الكبريتيك بحامض الفوسفوريك ، وأصبح ذلك الاتجاه ميمراً له طوال حياته العلمية . وقد كانت المادة الأساسية هى ( ك يد ٣ ) ٢ ن - فو  ، والتي تتحول بسهولة إلى



وثبت ضعف تأثير المركب الأول فى إبادة الحشرات ، علاوة على سميته العالية ضد الثدييات ، وتأثيره الطفرى ، بعدها قام هؤلاء الباحثون بإحلال مجموعة ثنائى الألكيل الأمينية بمجموعات



الألكيل فقط ، وحصلوا على مركبات فائقة الفعالية الفسيولوجية ، ولكنهم لم يستعملوها لشدة سميتها العالية . وعرف مركب شرادار باسم Sarin ، وأما المركب الآخر فقد اكتشف عام ١٩٤٤ فى ألمانيا كذلك بواسطة علماء آخرين .



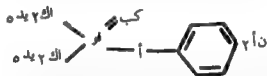
وهما مركبان قريبان من مركبات Saunders ومعاونوه ، والتي ثبتت شدة فعاليتها كميديات حشرية ملازمة . ومع ذلك لم تستخدم فى التطويق الميداني: إلا نادراً .



في عام ١٩٤١ م وجد شرادر أن مادة دايثيل فوسفوروأميلو داي كلوريدات هي مفتاح تخليق إسترات البيروفسفوريك ، والبيروفسفورواميدات . ولتكريم العالم الكبير شرادر ، أطلق علماء وقاية النبات عام ١٩٥٠ الاسم Schradan على المركب أكتامثيل بيروفسفات OMPA ، أو Pestox .



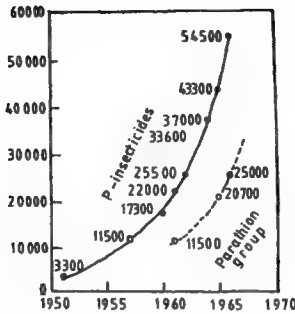
ومن أهم صفات هذا المركب فله الجهازى ، والذي اكتشفه Kuenthal عام ١٩٤١ م . بعد ذلك تمكن شرادر من تخليق مركب تترإثيل بيروفسفات TEPP ، وفي عام ١٩٤١ تمكن Gross وغيره من العلماء من اكتشاف الأثر التبييطى لمركبات الفوسفور العضوية على إنزيم الكولين إستريز . وفي عام ١٩٤٤ خلق شرادر المركب التالى ( E 605 ) .



وأطلق عليه Thiophos . ونظرًا للفعل الإبادةى الواسع المجال ضد العديد من الحشرات ، فقد أنتجت منها آلاف الأطنان ، وأطلق عليها اسم مجموعة الباراثيون . وشكل (٤-١) يوضح هذه الحقيقة .

**ثانياً : الأهمية الحيوية للفوسفور ، والخواص المميزة للمبيدات الحشرية الفوسفورية العضوية**

١ - يلعب الفوسفور دورًا حيويًا أساسيًا في الكائنات الحية . ويكفى للتدليل على ذلك الإشارة إلى دوره في عمليات البناء الضوئى ، والتمثيل ، وتخليق السكريات ، والأحماض النووية التى تشارك في النظم الإنزيمية . ولا يمكن إغفال دور الفوسفور في انتقال وتخزين الطاقة ، وفي فسفرة الجزيئات الحية للنواة وغير مثال لذلك التحول من الأدينوزين ثنائى الفوسفات ADP إلى الأدينوزين ثلاثى الفوسفات ATP .



شكل ( ٤ - ١ ) : انتاج المبيدات الحشرية الفوسفورية من إسترات حامض الفوسفوريك بأمريكا .

٢ - إن جميع المبيدات الفوسفورية عبارة عن إسترات لأحماض الفوسفوريك ، أو الثيوفوسفوريك ، أو البيروفوسفوريك ، أو الفوسفونيك ، أو مشتقاتها المحتوية على الهالوجينات ، أو النيتروجين ، أو غيرها من العناصر والمجاميع الفعالة العضوية ، وغير العضوية .

٣ - تشترك المواد الفوسفورية في احتواء الجزيئات على مراكز شديدة النشاط النيوكلوبيل ؛ مما يؤدي إلى تكوين مشتقات فوسفورية ذات روابط اشتراكية رباعية ، فتعطي بدورها تركيبات ذات أرقام تناسقية co-ordination numbers تزيد بدرجة كبيرة عن المركبات الأخرى .

٤ - تمثل قوى الارتباط بين الفوسفور ، والأكسجين ، أو الكبريت ، مع الرابطة الزوجية بينهما ، العامل المحدد لنشاط هذه المركبات ، والذي يتوقف على طبيعة المجموعات الكيميائية الأخرى المتصلة بهما في الجزيء من حيث سالية الإلكترونات . ويمكن زيادة ثوابت القوة الخاصة بالارتباط عن طريق زيادة السالية كما يحدث عند إحلال مجموعة ( - الكيد ٣ ) بدلاً من مجموعة ( - كيد ٣ ) .

٥ - تتميز هذه المركبات بسرعة تحليلها المائي في الوسط الموجودة به . وتتوقف درجة وسرعة التحلل على نوع الإستر ، والمذيب ، ودرجة حموضة الوسط . وتؤثر هذه الخاصية على الأثر الباقي لهذه المبيدات على النباتات المعاملة ، وغيرها من الأسطح .

٦ - من أهم خصائص هذه المركبات .. خاصية ذوبانها النسي في الماء بدرجة تقارب مركبات الكاربامات ، ولكنها تزيد كثيرًا عن المبيدات الكلورينية والبيرثرينات المخلفة . ويرتبط الوجود البيئي لهذه المبيدات كثيرًا بهذه الخاصية ، حيث إن الثبات في البيئة ومكوناتها المختلفة أقل بكثير من المبيدات الكلورينية ، والبيرثرينات المخلفة .

٧ - وبالإشارة لخاصية الذوبان النسي .. نجد أن معظم مركبات هذه المجموعة ذات درجة نفاذية عالية إلى داخل أجسام الحشرات ، والكائنات الحية الأخرى ، والنباتات . كما أن لبعضها سلوك جهازى systemic كما سبق القول .

٨ - نتحدث هذه المركبات التأثيرات البيولوجية السامة عن طريق مناهضة فعل ونشاط إنزيم الإستايل كولين إستريز ، كما سبق شرحه في الأبواب السابقة . وتتوقف درجة التثبيط على طبيعة المركب ، والظروف السائدة وقت المعاملة .

٩ - يحدث تمثيل حيوى وغير حيوى لهذه المركبات ، بفعل الكائنات الحية وداخلها . ولقد قسم O'Brien أبيض المبيدات الفوسفورية وعلاقته بالتأثيرات السامة إلى جزئين ، أولهما التمثيل التثبيطى Activated ، بمعنى تحول المركب إلى صورة أكثر مقدرة على تثبيط نشاط إنزيم الإستايل كولين إستريز ، والآخر التمثيل الهدمى حيث تقل مقدرة المركبات على تثبيط الإنزيم .

١٠ - يتبع للتركيب العام للمركبات الفوسفورية ذات النشاط البيولوجى أحد التصورات الثلاثة التالية :



١١ - بعض هذه المركبات تحدث ظاهرة التسمم العصبى المتأخر delayed neurotoxicity كما في الفوسفيل .

## Nomenclature

## تسمية المركبات الفوسفورية العضوية

تعتبر طريقة تسمية الـ IUPAC من أكثر الطرق شيوعًا ، حيث تطلق على جميع المركبات الفوسفات العضوية « Organophosphate » ، متبوعة بنوعية الذرات المرتبطة بالفوسفور . وفيما يلي -رد مختصر لأهم التسميات :



١ - في حالة الجزيئات التي بها مجموعات الكوكسي توضع في البداية ، ومثل ذلك ...  
« أوكسي ميثايل ، أوكسي ايثايل ، أوكسي بروبيل فوسفات » .

٢ - في حالة وجود مجاميع فعالة أخرى بخلاف الألكوكسي ، تدخل المجموعة في المقطع الأساسي « فوسفور - ات phosphoro-ate » كما يلي :

الاسم	المجموعة الفعالة	الاسم	المجموعة الفعالة
فوسفوروأيدونيوات	أيدونيو	فوسفورثيوات	ثيو
فوسفوروكلوروثيوات	كلورونيو	فوسفورأميدات	أميد
فوسفوروفلوروثيوات	فلورونيو	فوسفوروفلوريدات	فلوريد
		فوسفوروكلوريدات	كلوريد

٣ - في حالة مجموعتين ، أو أكثر من المجموعات السابقة تسمى كما يلي :

فوسفورو داي ثيوات ، فوسفوروداي أميداي ثيوات ، فوسفورو تري ثيوات .

٤ - في حالة وجود الأحماض الحرة في الجزيء تسمى كما يلي : « فوسفورو - إيك - آسيد ، فوسفوروثيويك آسيد ، فوسفورأميديك آسيد » .

٥ - وتوجد تسميات أخرى محددة نذكرها فيما يلي :

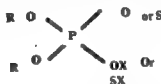
phosphon (o)- ate	فوسفونوات	(رأ) ٣ فوأ - ر
phosph in (o) ate	فوسفينوات	(رأ) - فوأ - ر٣
phosph (oro)-ite	فوسفوريت	(رأ) ٣ فو
phosph on (oro)- ite	فوسفونودايت	ر - فو (أر) ٣
phosphoro-ic acid	فوسفونويك آسيد	ر - فوأ - أيد
phosphino-ic acid	فوسفينويك آسيد	(ر) ٣ فوأ - أيد
phosphoro-ous acid	فوسفورواس آسيد	(ر) ٣ فو - أيد
phosphono-ous acid	فوسفونواس آسيد	ر - فو - أيد

وتمثل تسمية المركبات الأكثر تعقيدًا مشكلة كبيرة ، خاصة بالنسبة للمركبات المفسفرة .

### التركيب العام للمركبات الفوسفورية العضوية

من المعلوم أنه قد تم تخليق آلاف المركبات التابعة لهذه المجموعة ، أثبت الكثير منها فعالية كبيرة كمبيدات حشرية ، ومازالت هناك محاولات الحصول على مركبات جديدة مستمرة بهدف الوصول لتراكيب أكثر تخصصًا وأمانًا للتدييات ، وذات درجات معينة من الثبات .

ويمكن توضيح التركيب العام لمعظم المركبات الفعالة فيما يلي :



ومن أنسب المركبات صناعيًا .. تلك المركبات التي تحتوي على مجموعات الميثوكسي ، والإيزوكسي . وتقل الفعالية مع الجاميع الأخرى التي تحتوي على ذرات كربون أكثر ( إسترات البروبيل ) . أما المجموعة X ، والتي ترتبط بالفوسفور من خلال ذرة أكسجين ، أو كبريت فهي ذات مدى واسع الاختيار ، وهناك مركبان يرتبطان بالـ X مباشرة ويطلق عليهما الفوسفونات ، مثل : التريبكلورفون . وسنكتفى في هذا الجزء بالإشارة إلى أهم التركيبات الفعالة ، مرتبة ترتيبًا تصاعديًا تبعًا للثبات .

١ - الفوسفات phosphates : وهي تركيبات قليلة الثبات ، وذات سمية عالية ضد التدييات .

ومعظمها ذات تركيبات dialkyl vinyl phosphates ، ومن أهمها :

أ - دايثيل فوسفات : دايكلوروفوس - نالد - ميفينفوس .

ب - دالثيل فوسفات : بلرأوكسون • كلورفينيفوس .

٢ - O-phosphorothioates : وهي أكثر ثباتًا من مجموعة الفوسفات ، وأقل سمية للإنسان

والحيوان . ومن ثم فهي شائعة الاستخدام . والتركيبات الأكثر شيوعًا منها هي التي

تحتوي على 2-alkylthioethyl ، أو dialkyl aryl ، ومن أهمها :

أ - دايثيل - ١ - فوسفوروثيوات : فيتروثيون - سيانوفوس - بروموفوس .

ب - دالثيل - ١ - فوسفوروثيوات : بلرائيون - فوكسيم - ديازينون ..

٣ - S-phosphorothioates : وهي ذات سمية عالية للتدييات ، ونشاط أقل للحشرات بالمقارنة

بالمجموعة السابقة . ومن ثم فهي قليلة الاستخدام ، ومن أهمها :

أ - دايثيل - كب - فوسفوروثيوات : انثوثيون - فاميدوثيون ..

ب - دايثيل - كب - فوسفوروثيوات : أميتون - أسيتوفوس - سيانوثات .

٤ - phosphorodithiotes : وهى أكثر المجموعات استخدامًا . وتحتوى معظم المركبات الفعالة على مجموعة ميثايل مرتبطة بذرة الكبريت ، وتعمل مجموعة الميثايل الإستر ، أو الأميد ، أو الكربامويل والسلفيد وبمجامع حلقة غير متجانسة ، ومن أهمها : الملاثيون ، والفوراث ، والأثيون ، والدايثيوات .

أ - دايثيل فوسفوروداي ثيوات : دايثيوات - ملاثيون - فورموتيون

ب - دايثيل فوسفوروداي ثيوات : الفوراث - فوزالون - إيجون .

### Metabolism of organophosphates

### تحويل المركبات الفوسفورية

يشمل تمثيل المبيدات الفوسفورية نوعين من التفاعلات ذات الارتباط الوثيق بالفاعلية البيولوجية . يحدث للأول منهما تحول المركب الأصل ( قليل الفاعلية ) ، إلى صورة أكثر نشاطًا وفعالية ضد إنزيم الكولين إستريز ، ويحدث للثاني فيه تحول المركب الأصل ( على الفعالية ) إلى صورة أقل قدرة على مناهضة الإنزيم المذكور .

١ - التمثيل النشطى Activative metabolism : وهو يحدث داخل أجسام الحشرات ، أو الحيوانات ، أو الثدييات . وتشمل التفاعلات الآتية :

(أ) تحول الرابطة فو = كب إلى فو = أ ، أى تحول الفوسفوروثيونيت إلى فوسفات ، وبذلك تزداد سمية المركب نتيجة لزيادة مقدرة نواتج التمثيل على تثبيط إنزيم الكولين إستريز لآلاف المرات أكثر من المركب الأصل . ويطلق على تلك العملية اسم desulfuration ، كما فى الباراثيون ، والملاثيون ، والديازينون .

( ب ) هيدوكسلة لإحدى مجاميع الـ N-methyl فى مركبات الفوسفوروأמידات ، مثل :

الشردان ويطلق عليها N-methyl hydroxylation .

(ج) التحول لمشتقات السلفوكسيد sulfoxidation :

حيث يتحول الكبريت الموجود فى السلسلة الجانبية Thioether إلى الأكسجين ، وتحدث للسلفوكسيد الناتج أكسدة إضافية ، ويتكون السلفون . وتسود هذه التفاعلات فى المبيدات الفوسفورية الجهازية ، مثل : الثيميت ، والدلاي ميستون .

(د) التحول إلى الصور الحلقية Cyclization : كما فى الـ Toep .

٢ - التمثيل الانهيارى Degradative metabolism :

لقد سبق الحديث عن دور الإنزيمات النباتية ، أو الحيوانية ، أو الحشرية فى تكسير المبيدات

الفوسفورية . ومن أهمها مايلي : <sup>(١)</sup> إنزيمات الفوسفاتيز phosphatases ، والتي تحلل الاسترات الفوسفورية والروابط الأندريدية وتشمل للأنزيمات المزهلة لمجاميع الألكيل dealkylating enzymes وتلك التي تحلل المجموعة المنفصلة من المركب أثناء فسفرة الكولين إستريز ، <sup>(٢)</sup> وإنزيمات الكربوكسي إستريز carboxyesterases التي تكسر المبيدات الفوسفورية وهي المحتوية على مجموعة كربوكسيل مثل الملاثيون .

٣ - الأميدات Amidases : وهي التي تحلل مجموعة الأميد ( ك أ ن ر ) ، كما في مبيد الدايثوات .

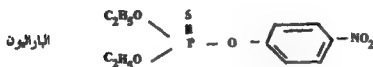
٤ - اختزال الاحمزال Reduction : ويحدث في المبيدات الفوسفورية المحتوية على مجموعة نيترو فينيل كما في الباراثيون ، وأخيراً .

٥ - N-dealklation وكذلك N-Hydroxylation ، ويحدث ذلك لمجموعة الميثائل المحتوية على ذرة النيتروجين في الأمينات ، أو الأميدات .

العلاقة بين التركيب الكيميائي ، والنشاط الإبادة ضد الحشرات

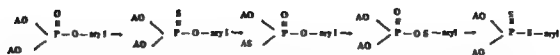
لقد سبق تناول هذا الموضوع بالتفصيل في هذا الكتاب ، وبفضل الأخذ بمثال واحد في مجال المبيدات الفوسفورية ، حتى يقتنع القارئ بأن أي تغير في جزيء المبيد قد يؤدي إلى تغيرات كبيرة في السلوك ، والكفاءة الإبادة ، والسمية على الثدييات .

وستناول هنا أهم التحويرات التي أحدثت في جزيء الباراثيون :

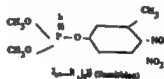
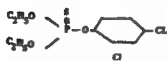
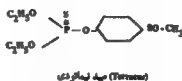
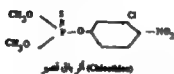
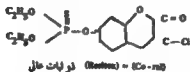
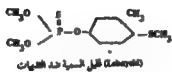


١ - تغير مجموعة الألكيل : عندما استبدلت مجموعة الإيثايل بمجموعة ميثائل ، نتج الميثايل باراثيون مماثلاً للمركب الأصلي في كفاءته الإبادة ضد الحشرات ، إلا أن أقل سمية ضد الثدييات . وكلما طالت السلسلة في الشق الألكيلي ، ضعف الأثر الإبادة . وتعتبر المركبات ذات السلسلة المستقيمة أكثر كفاءة من ذات السلسلة المتفرعة ، كما يؤدي إدخال مجاميع أمينية محل مجاميع الإستر إلى نقص السمية على الإنسان ، ونقص الفعل الإبادة على الحشرات .

٢ - استبدال ذرة الكبريت : يقل النشاط ضد الحشرات تنازلياً كما يلي :



٣ - الإحلال في قطن الخشن ، أو البطري :



## طريقة فعل المبيدات الفوسفورية

### Mode of action

لقد سبق تناول هذا الموضوع بالتفصيل ، والإشارة إلى أن الهدف الرئيسى لهذه المركبات داخل أجسام الحشرات ، أو الحيوانات ، أو الإنسان هو إنزيم الكولين إستريز فى الجهاز العصبي . وتقوم المبيدات بإحداث درجات مختلفة من تثبيط نشاط هذه الإنزيمات ، مما يؤدي إلى تراكم الوسيط الكيميائى المعروف بالإستاثيل كولين فيسبب الشلل والموت للحشرة . وتعتبر بعض المبيدات الفوسفورية مشهقات قوية للكولين إستريز . بينما يحتاج البعض الآخر لعملية تثبيط داخل الجسم ، حيث يتحول إلى مناهضات قوية ، ويتحول الـ  $P=S$  إلى  $P=O$  ، كما فى حالة الباراثيون ، والملاثيون ، واللذان يتحولان إلى بولأوكسون ومالأكسون . ويحدث نفس الشيء مع المركبات المحتوية على مجموعات أمينية حيث تحتاج لتثبيط كما فى الشرادان ، وضرورة تحويله إلى هيدوركسي ميثايل شرادان .

وتحدث بعض المركبات الفوسفورية العضوية ظاهرة التسمم العصبي المتأخر DNTE ، ولقد أثبتت الدراسات وجود إنزيم معين فى الجهاز العصبي يرتبط بهذه الظاهرة ، كما سبق تناول هذا الموضوع بالتفصيل . وقد يحدث شفاء للكائن المسمم تبعاً لدرجة التسمم ، والعوامل المحيطة ، بينما لى حالات أخرى يحدث الشلل دون شفاء .

## الفصل الخامس

### ميدات الكاربامات

أولاً : مقدمة .

ثانياً : تمثيل الكاربامات .

ثالثاً : تخطيط الكاربامات .





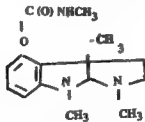
## الفصل الخامس

### مبيدات الكاربامات

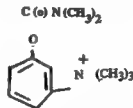
### Carbamate Insecticides

#### أولاً : مقدمة

في العصور البدائية كانت تتمثل أهم أركان المعالجة في الوصول للحقيقة عن طريق أسلوب « المحاكمة بالتعذيب » ، ففي أفريقيا الغربية كان يدفع الشخص المشكوك في ارتكابه للجريمة لتناول نباتات الفول السامة للصنف *Physostigma venenosum* ، فإذا قاوم فعل السم ، واستمرت حياته افترضت براءته ، وإذا حدث له ضرر أقيم عليه الحد ونفذت العقوبة . وكان معارضو هذا النظام يتحللون باحتال عدم المساواة ، مما قد يوقع ظلمًا ، فالشخص المفترض براءته قد يرجع عدم تضرره إلى تناوله للنبات المسموم بسرعة ، ثم تقيؤه بسرعة كذلك نتيجة لملوثات تبيحات في المعدة . وفي أوروبا أثارت هذه الظاهرة حماس الباحثين . وفي عام ١٨٦٤ تمكنوا من عزل المواد السامة الفعالة من النباتات ، وهي الفيسوستجمين ، أو الإيزيرين . وأجرى العديد من الدراسات التوكسيكولوجية عليها ، وحتى عام ١٩٢٥ لم يكن التركيب الكيميائي لهذه السموم مؤكدًا ، حتى تمكن العلمان Stedman and Barber من اكتشاف طبيعة التركيب على أنه أحد إسترات مشتقات حامض الكارباميك بذلك (أ) ن ب د . ولم تعرف كيفية إحداثه للتأثير السام حتى عرفت طبيعة الوسيط للكيميائي الإسماعيل كولين ، ودورانزيم الكولين إستريز في تحليله . وفي عام ١٩٣٠ أثبت Engelhart & Loewi إيقاف الإيزيرين لنشاط هذا الإنزيم . وقبل هذا الاكتشاف ، وفي عام ١٩٢٦ قام Stedman بدراسات مكثفة عن مشتقات الإيزيرين ، وثبت أن أكثرها كفاءة هو البروستجمين .



إيزيرين ( فيسوستجمين )



بروستجمين ( نيوستجمين )

وتوجد جميع الكربامات الدوائية في صورة متأينة ، أو قابلة للتأين ، ولهذا السبب لا تحدث تأثيرات سامة على الحشرات . وفي عام ١٩٤٧ توصلت شركة جيبي السويسرية إلى اكتشاف أول مبيد حشري كرباماتي . وتوالت المركبات التابعة لمجموعة الـ N-dimethyl carbamates ، نظرًا لأن خطوات التخليق تحول دون تجهيز مركبات N-methyl . ومن مركبات المجموعة الأولى : الإيزولان - الدييتان - البيرولان - الديميثيلان والبيرامات - وبعد عشر سنوات أمكن التغلب على صعوبات تخليق مركبات المجموعة الثانية ، ومن أهمها : مركبات السيفين والزيكتران ، والميسيرول ، وباير ٣٩٠٠٧ ، وهوكر HRS 1422 وهو كويلز AC 5727 .

تعتبر هذه المركبات قريبة الشبه إلى حد كبير من المبيدات الفوسفورية العضوية من حيث الفعل البيولوجي ، واحتمالات تكوين السلالات المقاومة لفعالها بين مجاميع الآفات المستهدفة ، وكذلك مناهضتها لنشاط إنزيم الكولين إستريز . ويرتبط نشاط هذه المركبات بدرجة كبيرة بالمواضع الإحلالية على الجزء الأساسي ، وكذلك أنشابه الفراغي لكل منها ، ويحدث ذلك بدرجة أكبر من المبيدات الفوسفورية العضوية . وهي جميعاً مشتقات حامض الكارباميك ( أميد أحادي لحامض الكربونيك ) ، ولذلك تعتبر إسترات وأميدات متما ، وهذا يجعلها سهلة التحلل المائي القلوي والحامضي ، والتراكيب التي نجحت تجارياً في مجال مكافحة الآفات تتبع ثلاثة أقسام هي : (١) ن - ميثيل كربامات الفينول ( الكلربايل - الميتالكامات ) ، (٢) ن - ميثيل كربامات الأوكسيم ( اللانيت ) ، (٣) ن - ميثيل كربامات ، ن - ن - داي ميثيل كربامات للمركبات الحلقية الأيدروكسيلية غير المتجانسة ( كاربوفوران ) ، وتركيباتها كما يلي :

رأ . ك أ ن يد ك يد ٣	* ميثيل كربامات الفينول
( الاسم الشائع )	( ر )
كلربايل ( سيفين )	١ - نافثيل
MTMC	٣ - ميثيل فينيل
أيزوبروكارب	٢ - أيزوبروبيل فينيل
بروبوكس	٢ - أيزوبروبوكسي فينيل
ر = ن أ . ك أ ن يد ك يد ٣	* ميثيل كربامات الأوكسيم
( الاسم الشائع )	الألدهيد الأساسي
ألدركارب ( التيميك )	٢ - ميثيل ٢ - ( ميثيل ثيو ) بروبيونالدهيد
ميثوميل ( لانيت )	١ - ( ميثيل ثيو ) أسيتالدهيد
	* ميثيل كربامات المركبات الحلقية غير المتجانسة
رأ . ك أ ن يد ك يد ٣ ( الاسم الشائع )	( ر )
كروفيوران	٣،٢ - ديبيرو ٢،٢ - دايثيل
	بنزيفورات - ٧

## \* دايثيل كارباتات المركبات الحلقية غير

ر أ . ك أ . ن (كيد ٣) ٢	المتجانسة ( ر )
(الاسم الشائع)	
برميكلوب	٦,٥ - دايثيل - ٢ - دايثيل أمين
	برميدين - ٤ - ميل

## الصفات المميزة لمركبات الكارباتات

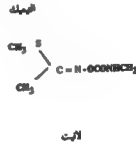
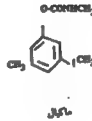
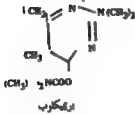
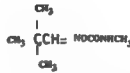
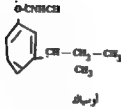
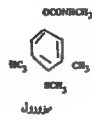
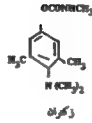
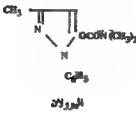
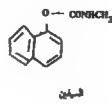
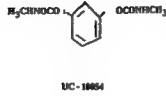
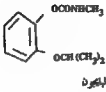
- ١ - تتميز معظم مركبات هذه المجموعة بالفوبان العالي في الماء بدرجة تفوق المبيدات الفوسفورية والكلورينية . وهذه الخاصية تؤثر بدرجة كبيرة على سلوكها في البيئة .
- ٢ - للعديد من مركبات الكارباتات فعل جهازى ، كما في حالة التيميك ، واللاتيت وغيرها .
- ٣ - تعانى هذه المركبات من التحلل بفعل الحرارة ، ومن ثم يكون معظمها قليل الثبات في البلاد الحارة . ويمكن تقليل هذه الخاصية بزيادة الاستبدال على النيتروجين .
- ٤ - تتعرض هذه المركبات لظاهرة التحلل المائى ، وبالتالي فقد الفعالية البيولوجية . ويرتبط ذلك بدرجة الاستبدالات على النيتروجين ، كما في الامثيلار الحرارى .
- ٥ - مركبات الكارباتات شديدة السمية على الثدييات في حالة بعض المركبات الأصلية ، وغالبًا مع نواتج تحلل المركبات في الوسط الموجودة فيه .
- ٦ - المبيدات الكارباتية مناهضات لفعل إنزيم الكولين إستريز ، كما في حالة المبيدات الفوسفورية .
- ٧ - تتفاعل الكارباتات مع الأمينات والأمونيا ، وتمطى اليوريا .
- ٨ - تحدث عملية كربسلة لهذه المركبات ، مما يؤثر على السلوك والفعل البيولوجى .

## Toxicity

## سمية الكارباتات

تظهر الكارباتات اتجاهات شاذة فيما يتعلق بالسمية الاختيارية للحشرات ، ولهذا السبب فهي لا تعتبر مركبات متعددة الاستخدامات ، كما أنها ليست واسعة الانتشار . وللتدليل على ذلك .. نذكر قيم الجرعات النصفية القاتلة LD50 بالجزء في المليون ١ ( براغيث الماء ) ، ٣ ( خنفساء القول المكسيكية ) ، ١٥٠ ( المنكبوت الأحمر ذو النقطنين ) ، ٥٠٠ ( حوريات الصرصور الأمريكى ) ، ٣٠٠ ( الذباب المنزلى ) .

أهم المركبات الشائعة الاستخدام



وجداول (١-٥) يوضح سمية الكاربامات للحشرات والفئران . وفي معظم هذه المركبات انتضج أن ضررها قليل فيما عدا الإيزولان الذي يحدث ضرراً ، ولكنه أقل من المبيدات الفوسفورية العضوية .

جدول ( ٥ - ١ ) : سمية الكاربامات للحشرات والفئران .

مركبات الكاربامات	الجرعة الصلبة القاتلة ( ميكروجرام /جم )		الجرعة القاتلة الصلبة من طريق الفم ميكروجرام/جم على الفئران
	الذباب	الفعل	الصراصير الأمريكية
المثيل كاربامات			
m-isopropylphenyl ٩٠	١,٠	١٥	١٦
o-isopropylphenyl ٩٥	٢,٨	أكثر من ١٣٠	٥٠٠
o-isopropoxyphenyl ٢٦	٠,٨	١١	٢٥٠
m-sec-Butylphenyl ١٠٠	٠,٦	٥٢	٣٠
Zectran ٦٠	٠,٦	أكثر من ١٣٢	٦٠
Mesuiol ٢٤	١,١	أكثر من ١٣٣	١٠٠
Carburol أكبر من ٥٠٠	٢,٣	أكثر من ١٣٣	٥٤٠
الذي مثيل كاربامات			
Dimeton ٣,٢	—	—	١٥٠
Isolan ٢٥	١٣	—	١٣
Pyroilan ٣,٧	١٣	—	٩٠

## Mode of action

## كيفية إحداث الكاربامات للأثر السام

من الثابت أن الكاربامات السامة منبطات قوية لإنزيم الكولين إستريز . والأعراض التي تصاحب الفعل السام على الحيوانات تماثل تماماً ما يحدث في الجهاز العصبي الذي يعتمد على النظام الكولينى ، مثل : التدميع ، وإدراج اللعاب ، وضيق حدة العين ، والارتخافات المصحوبة بالشلل ، ثم الموت . ولقد تأكدت هذه السلسلة من الأعراض من الدراسات الأولية على الكاربامات النواتية ، ومن الدراسات القليلة عن تسمم الحشرات والتدنيات بالكاربامات السامة . وأظهرت الأخيرة تأثيرات مناهضة للإنزيمات تخالف ما يحدث مع الإيزيرين الذي يثبط الكولين إستريز فقط ، بينما تكون الكاربامات السامة قادرة على تثبيط الإستريزات في الحشرات ، سواء داخل أم خارج الجسم . ولقد كان يعتقد في الخمسينات أن التسمم الحاد لا يمكن حدوثه مع الكاربامات بنفس الدرجة التي تحدثها المبيدات الفوسفورية العضوية .

وحتى مع الكاربامات غير المتأينة لم يتأكد وجود علاقة عامة بين مناهضة الكولين إستريز ، والفعل الإبادة على الحشرات . فقد وجد العالم Casida وزملاؤه أن مركبات ، مثل P-nitrophenyl isopropylcarbamate ، مناهضة قوية للإنزيم ، ولكنها غير سامة للذباب المنزلي ، وعلى العكس من ذلك .. مركبات dimethylcarbamate fluoride ضعيفة التأثير على الكولين إستريز ، ولكنها شديدة السمية على الذباب المنزلي . وعدم الفعل الإبادة على الحشرات في المركبات القوية التأثير على إنزيم الكولين إستريز يعزى إلى سرعة تمثيل وانحيار هذه المركبات داخل أجسام الحشرات . وعلى الجانب الآخر .. قد تحدث تقوية أو تمثيل تنشيطي للمناهضات الضعيفة للإنزيم معدلة سمية عالية على الحشرات . وهذا التناقض يلقي شكوكاً حول علاقة الموت بتنشيط إنزيم الكولين إستريز في حالة مركبات الكاربامات . وفي النهاية اتفق على أن الكاربامات تقتل الحشرات والتدليات عن طريق تثبيط نشاط الكولين إستريز . وهناك تحفظ في صورة تساؤل : لماذا لا تحدث المناهضات القوية للكولين إستريز ، مثل : الكاربامات الدوائية ، أية تأثيرات قاتلة على الحشرات ؟ . والإجابة على ذلك تمثال ما يحدث في حالة المبيدات الفوسفورية العضوية المتأينة ، حيث إن الحشرات لا تستخدم الكولين إستريز في الوصلات العصبية العصبية ، ولكن الكولين إستريز الهام والحيوي يكون مركزاً وعميماً بنظام وحواجز تعوق نفاذ الجزيئات المتأينة . ومن الثابت أن جميع الكاربامات الدوائية تكون في صورة متأينة أو قابلة للتأين ، ومن ثم يكون تأثيرها على الحشرات قليلاً . وليست هناك دلائل مؤكدة على إحداث الكاربامات لظاهرة التسمم العصبي المتأخر من خلال تحطيم أغلفة المليون في ظاهرة « demylination » .

## Metabolism

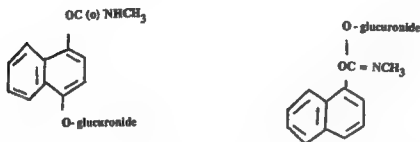
## ثانياً : تمثيل الكاربامات

لقد ثبت أن لأليومين سهرم دم الإنسان النقي والمشحون كهربياً نشاطاً في تحليل الكاربامات عند وجودها بأي معدل ، خاصة مركبات البارائيتروفينول الكارباماتية ، وكذلك الكارباميل . وهذا النشاط غير موجود في حالة الإنزيمات المحللة ، مثل : كولين إستريز الدم ، والإليستريز ، والأريل إستريز ، والكيومتريسين . ومن المحتمل أنه يمكن إسرار درجة انحيار الكاربامات بواسطة البروتينات غير المتخصصة وهي غير إنزيمية . ومن أولى الدراسات عن تمثيل الكاربامات تلك التي أجريت عام ١٩٦١ على الحشرات مع مركب الكارباميل المشع <sup>١٤</sup>C . ولقد درس التمثيل في الأنواع المختلفة ، وثبت حدوث مسارات تمثيل مختلفة في كل منها . وعلى سبيل المثال .. وجد ناتج التمثيل الانحيازي ١ - ناقول في الصرصور الألماني فقط ، بالإضافة إلى خمس مثملات أخرى . وعلى الجانب المقابل تكون ناتج واحد في بقعة حشيشة اللين ، وثلاث مثملات في الذباب المنزلي . ولقد ثبت حدوث تفاعلات أخرى بخلاف انقسام الرابطة « ك - أ - ن » في جزيء الكاربامات .

ولقد أمكن فصل سبعة مثملات من جراء فعل ميكروسومات الكبد على جزيء الكارباميل أمكن تعريف أربعة منها ، كما اتضح أن الثلاثة القابلة للذوبان عبارة عن نواتج تحلل مائي ، أو

هيدروكسلة . ولم تكن هناك اختلافات كبيرة بين تمثيل الكاربازيل في أنواع الكائنات المختلفة ( الفئران البيضاء الصغيرة - الأرانب - الجرذان ) ، حيث تكونت نفس المثلات في جميع الأنواع بنفس الدرجة تقريباً من حيث التكوين والهدم . واتضح من الدراسات المتقدمة أن المواد المثبطة للتمثيل الميكروسمى ذات تأثيرات واضحة على تمثيل الكاربامات بميكروسومات الكبد ، حيث قلل البيرونيل بيوتوكسيد من درجة امتياز الكاربازيل من ٩١٪ إلى ٦٩٪ .

والتمثيل في الحيوانات أكثر تعقيداً ، فقد وجد ١٣ ناتجاً تمثيلاً في بول الأرانب التي عوملت بالكاربازيل ، وهي جميع المثلات التي تكونت في تحضيرات ميكروسومات الكبد ، بالإضافة إلى أربعة مثلات جدد ، ومعظمها لم يمكن تعريفه . ومن أهم نواتج تمثيل الكاربازيل : مشتقات الجلوكورونويدات .



ولقد أثبتت الدراسات أن إزالة مجموعة أك ( أ ) ن يدك يدس بالتحلل المائي الإنزيمي والمعروفة بال decarbamylation تمثل القاسم المشترك في تمثيل معظم الكاربامات التابعة لمجموعة الـ ن - ميثايل « أو » ديميثايل « ، حيث ظهر حوالي ٦٠ - ٨٠٪ من الكمية التي عوملت على حيوان التجارب على صورة ناتج التمثيل ثنائي أكسيد الكربون . ويوضح جدول (٢-٥) مآل بعض مركبات الكاربامات في ذكور الفئران الكبيرة بعد ٤٩ ساعة من حقن المركبات في الوريد .

وهذه الدراسات المتعلقة بمسارات التمثيل الهدمي تستهدف الإجابة عن التساؤلات : ماهي المثلات التي ستكون ؟ بأي تتابع في سلسلة التفاعلات ستكون ؟ وبأية سرعة يحدث تحول وتمثيل للمركب الأصلي إلى المثلات ؟ . ولم ينجح العديد من الباحثين في تعريف المثلات التي تحصلوا عليها ، نظراً لأن معظمها يتكون بكميات ضئيلة جداً . ولاستكمال هذه الدراسات يجب فصل وتعريف المثلات وتخليقها منفردة ، وإجراء التجارب التوكسيكولوجية ، وتلك الخاصة بالسلوك البيئي على كل منها .

وستكتفى بهذا القدر نظراً لتناول موضوع تمثيل المبيدات في باب سابق .

جدول ( ٥ - ٢ ) : تجميع مركبات الكاربامات في ذكور القتران الكبيرة

توزيع نواتج التحليل في الأجزاء المختلفة من الجسم					
المركبات					
٢ أ	البول	البراز	الجسم	المجموع	
* المثاليات كاربامات					
٢٥	٦٥	٢	١٠	١٠١	1-Naphthyl
٣١	٦١	١	٢	٩٥	2-Isopropoxyphenyl
٥٣	٤٥	٦	٤	١٠٧	3-Isopropylphenyl
٤٩	٣٧	٣	٩	٩٧	3,5 diisopropylphenyl
٥٨	١٦	٢	٩	٨٥	2-chloro-4,5-xylphenyl
٦٦	٢٢	٣	٩	١٠٠	4-Methylthio-3,5-xylene
٧٧	١٢	٣	١٢	١٠٣	4-Dimethylamino-3,5-xylene
٦٧	٢٥	٤	٩	١٠٤	4-Dimethylamino-3-cresyl
* الداي مثاليات كاربامات					
٧٤	٢٥	٢	١٢	١١٢	Isolan
٤٩	٥٠	١	٩	١٠٨	Dimetilan

### ثالثاً : تنشيط الكاربامات

#### Synergism

المقصود بظاهرة التنشيط كما سبق القول أنه عند خلط مركبين نحصل على كفاءة إبادة ضد الآفة المستهدفة تفوق المجموع الافتراضي لتأثير كل منهما عندما يستخدم منفرداً . ولقد تحصل الباحث Moorefield عام ١٩٥٨ على تأثير تنشيطي للعديد من مركبات الكاربامات ضد الذباب المنزلي بخلطها بمركبات معروفة عنها تنشيط البيرمثرين ، مثل : البيروثيل بيوتوكسيد ، والسيسوكسان ، والسلفوكسيد ، والـ ن - برويل أيسوم ، وزيت السيسامين . وهذه المركبات أثبتت تأثيراً تنشيطياً على الدورسوفيل كذلك ، ولكنها أحدثت تضاداً لسمية مركبي البيرولان والإنزيمين ضد آفة *Daphnia magna* . ولقد أمكن الحصول على منشطات حديثة للكاربامات تحدث تأثيرات معنوية عند خلطها بكميات صغيرة . وحدث التنشيط عند خلط مركبين من مجموعة الكاربامات ، مثل البيرولان مع الكاربازيل ضد الذباب المنزلي والصرصور الألماني ، وأطلق على هذه الظاهرة *analog-synergism* . وثبت كذلك أن بعض مركبات الثيوسينات العضوية تعمل كمنشطات



## للكاربامات .

· وهناك أدلة غير مباشرة على أن المنشطات لا تساعد على نفاذية الكاربامات ، ومن ثم لا يتوقف تأثيرها على مكان المعاملة . وعلى النقيض تمامًا . أثبت الدفراوى وهوسكتر أن السيمايكس يؤخر من نفاذية الكارباميل للداخل جسم حشرات الذبابة المنزلية بدرجة كبيرة ، ولم تحدث هذه الظاهرة مع الذباب المقاوم ، مما دعا للاعتقاد بأن المنشطات تعمل على إيقاف عملية انهيار الكاربامات .



## الفصل السادس

### البيروثينات الخلقية

- أولاً : بعض الصفات الأساسية للبيروثينات الطبيعية والخلقية .
- ثانياً : أهمية البيروثينات الخلقية في مكافحة الآفات .
- ثالثاً : التطور التاريخي للبيروثينات المصنعة .
- رابعاً : تركيب البيروثينات الخلقية .
- خامساً : أساس تقييم كفاءة البيروثينات الخلقية ومكونات الإسترات .
- سادساً : التحليل المقارن للبيروثينات الخلقية الحديثة .
- سابعاً : الإنهيار الضوئي للبيروثينات الخلقية .
- ثامناً : تقنيات التفاعلات الضوئية للبيروثينات .
- تاسعاً : موقف تداول المركبات بين الشركات .



## الفصل السادس

### البيرثرينات المخلفة

#### Synthetic pyrethroids

#### أولاً : بعض الصفات الأساسية للبيرثرينات الطبيعية والمخلفة

لقد استخدمت البيرثرينات الطبيعية على نطاق واسع في مختلف بلدان العالم ، خاصة اليابان ، نظراً لفعالها الإبادى العالى ضد الحشرات الضارة بصحة الإنسان وتأثيرها الصارخ السريع ، بالإضافة إلى أمان استخدامها ، نظراً لقلة سمييتها على الإنسان وغيره من الثدييات . وعلى الجانب الآخر لم تحقق هذه المركبات نجاحاً ملحوظاً في التطبيق الميداني ، نظراً لعدم ثباتها وتدهورها السريع ، ومن ثم تفقد فعاليتها عند تعرضها للضوء والحرارة ، علاوة على التكلفة العالية لاستخدامها بسبب غلو ثمن المواد الفعالة . وهناك جوانب أخرى حتمت على الباحثين في مجال تخليق المبيدات البحث عن مركبات تمتاز بنفس الفعالية ، ولكنها ذات قدر كبير من الثبات البيئي ، حيث إن الاعتماد على النباتات كمصادر رئيسية أو وحيدة لما تحتويه من مركبات فعالة يمثل خطورة كبيرة ، لأن المبيدات من السلع الاستراتيجية التي تؤثر بصورة مباشرة على الأمن الغذائي ، وكذا صحة الإنسان والحيوان ، فالتحوى الخاص بالمادة الفعالة من أصل نباتي لابد أن يتأثر بالعوامل المحيطة بالنباتات ، مثل : طبيعة وخصوبة التربة ، والتسميد ، وغيره من العمليات الزراعية ، وكذلك العوامل المناخية ، مثل : الحرارة ، والرطوبة وغيرها . ومما يؤكد ذلك أن مصادر البيرثرينات الطبيعية في الوقت الحالي أصبحت قليلة للغاية ، كما أن أسعار المستخلصات اغتوية عليها مرتفعة للغاية ، ولاغربة أن نجد بعض المستحضرات الخاصة بمكافحة الآفات المنزلية تحتوي عليها ، بالإضافة للبيرثرينات المخلفة ، نظراً لشدة تأثيرها الصارخ السريع .

ولكى يسهل فهم طبيعة البيرثرينات المخلفة يجب التنويه إلى بعض الصفات الأساسية للبيرثرينات الطبيعية ، أو لكليهما معاً ، والتي تتمثل في النقاط التالية :

١ - الجزئى يتكون من إستر ( حامض عضوى مع كحول بينهما رابطة الإستر ) ، ووجدت

٢ - في مستخلص زهور البيرثرم أربعة مركبات هي : البيرثرين (١) ، والبيرثرين (٢) ، والسنيرين (١) ، والسنيرين (٢) كما سيأتى ذكرها بعد ذلك ، وكلها تحتوى على الشق الحامضى لحامض الكريزاثيم

٢ - جميع البيرثرينات والبيرثرويدات ذات تأثير صارع نسي على الحشرات .  
٣ - جميع البيرثرينات والبيرثرويدات قليلة الذوبان في الماء ، كما في المبيدات الكلورينية ، لذلك لا يوجد بينها حتى الآن مركب يسلك سلوكاً جهورياً .

٤ - جميع البيرثرينات والبيرثرويدات ذات كفاءة قاتلة عالية ضد الحشرات المستهدفة ، ولكنها قليلة السمية على الإنسان والحيوان ، بمعنى أن لها معامل أمان عالياً جداً .

٥ - جميع هذه المركبات تؤثر على الجهاز العصبي المركزي ( التأثير القاتل ) والجهاز العصبي الطرفي ( التأثير الصارع ) . ولقد ثبتت علاقة التأثير السام بعملية تبادل الصوديوم والبوتاسيوم خلال الغلاف العصبي للحشرات أو حيوانات التجارب ، كما ثبتت علاقة السمية بالإنزيمات التي لها علاقة بإنتاج الطاقة ، مثل :  $ATPase$  .

٦ - جميع هذه المركبات الطبيعية والمخلقة ذات سمية عالية على السمك .

٧ - جميع هذه المركبات سواء الطبيعية أم المخلقة تحدث هياجاً نسياً على الجلد ، ولكن هذا التأثير مؤقت .

٨ - جميع المركبات الطبيعية ومعظم المركبات المخلقة تتكون من مغاليط من عدة مشابهاة ومشتقات تختلف تبعاً لعدد ذرات الكربون غير المتماثلة الموجودة في الجزيء ، وكذلك درجة عدم التشبع في الجزيء .

### ثانياً : أهمية البيرثرينات المخلقة في مكافحة الآفات

من الأمور المسلم بها أنه لتحقيق برامج فعالة لمكافحة الآفات المختلفة التي تضر الإنسان والمحاصيل الزراعية والحيوانات المستأنسة لابد من الاستعانة بمبيدات كيميائية ذات صفات متميزة . ولقد تمثل ذلك في مجموعة البيرثرينات المصنعة *Synthetic pyrethroids* ، وهي ذات تركيبات معقدة إذا قورنت بالمجموعات الأخرى ، ولكنها شديدة الفعالية على العديد من الآفات ، مما يسمح باستخدامها بتركيزات صغيرة للغاية ، ولمرات محدودة ، مما يعطيها ميزة كبيرة عن غيرها من المبيدات ، بالرغم من غلو ثمتها ، خاصة إذا ما استبعد من الحساب ثبات مخلفاتها في البيئة . ونظرة سريعة لموقف المركبات الواسعة الاستخدام في العالم في مكافحة الآفات التي لها علاقة بصحة الإنسان ، وكذلك

الآفات الزراعية تؤكد حقيقة سيادة مجموعة البيرثرينات المصنعة في هذا الخصوص . والوضع الحالي لتعدد الآفات الحشرية وغيرها ، والذي يتمثل في النقص الرهيب ، بالمقارنة بما كان عليه الوضع في السبعينات يعطى مؤشراً مؤكداً للدور الفعال الذي أحدثته هذه المركبات . وهذا يدعو للحاجة لمعرفة أهم الاختلافات بين مركبات هذه المجموعة ومركبات المجموعات الأخرى .

ولقد أجريت العديد من الدراسات المقارنة بين مجموعة البيرثرينات المصنعة وغيرها من المجموعات الكيميائية فيما يتعلق بقطبية المركبات وقابليتها للذوبان في الماء وفعلها الجهازي ، وهي من أهم الصفات التي تؤثر على سلوك ومصير المبيدات في البيئة وتلوثها . وقد أظهرت الدراسات عدم قطبية البيرثرينات المصنعة ، وبالتالي عدم فعلها الجهازي ، كما في حالة المبيدات الكلورينية العضوية ، كما تتميز بشدة فعاليتها على الحشرات ، وعدم تأثيرها السام على الثدييات ، حيث بلغ معامل الأمان ٢٥٠٠ مرة والجرعة النصفية السامة على الحشرات ٠,٤٥ ملليجرام/ كيلوجرام ، بينما وصلت ٢٠٠ ملليجرام/ كيلوجرام على الفئران .

### ثالثاً : التطور التاريخي للبيرثرينات المصنعة

لا يمكن الكلام عن تاريخ البيرثرينات الطبيعية والمصنعة في القرن العشرين ، دون التطرق إلى التطور التاريخي للبيرثرينات . وفي عام ١٨٨٥ ، أى منذ حوالى ٩٠ عاماً ، أدخل نبات الكريزانتيم *Chrysanthemum cinerariaefolium* إلى اليابان ويوغسلافيا ، ومن ثم بدأت زراعة البيرثرم . وفي عام ١٩٣٠ ، وقبل الحرب العالمية الثانية ، أصبح البيرثرم واحداً من أهم صادرات اليابان ، علاوة على الحرير ، وبلغ الإنتاج السنوى حوالى ١٣,٠٠٠ طن تمثل ٧٠٪ من الإنتاج العالمى ، وتم تصديره لكليهما إلى الولايات المتحدة الأمريكية . وفي عام ١٩٤٠ ، وبعد الحرب مباشرة ، نقص إنتاج البيرثرم بدرجة شديدة لاستغلال الأرض في زراعة المحاصيل الغذائية . وتطور استخدام البيرثرم في مكافحة البعوض بتصنيع اللقائف *Coils* واستخدامها على نطاق واسع في اليابان والبلدان الاستوائية . ولما كان الطلب كبيراً والإنتاج قليلاً ، بدأت الأبحاث في معامل شركة Sumitomo اليابانية لتخليق البيرثرينات الطبيعية ، وقد كللت هذه الجهود بالنجاح ، وتم الإنتاج على المستوى التجارى للمركب *allethrin* الذى سوق تحت الاسم *Pynamin* عام ١٩٥٣ ولقد لاقى هذا المركب نجاحاً كبيراً في عمل لقائف مكافحة البعوض ، لأن معدل تبخره أحسن من المركب الطبيعى ، كما استخدم في عمل المدخنات الكهربائية ، وذلك بتشييع الورق ، واستخدام مصدر حرارى ، وهذا لا يمكن عمله مع البيرثرم الطبيعى .

وفي عام ١٩٦٥ تمكنت نفس الشركة من إنتاج مركب التترامين أو النيوبينامين *Neo-pynamin* ، وبعد ذلك تمكنت شركة *Russel-Uclaf* الفرنسية من تطوير عملية تحضير الـ *Bio-allethrin* ،

وال S-Biol ، وهى مشابهات مركب ال allethrin . وفى عام ١٩٦٥ اكتشف Dr-Elliot بمحطة أبحاث Rothamsted مركب ال resmethrin ، وال bioresmethrin والتى تصنع حالياً بواسطة Russel-Uclaf و Penik و Sumitomo . وفى عام ١٩٦٨ اكتشفت شركة سوميتومو مركبى ال d-phenothrin ، و phenothrin ، والتى أدت للكشف عن بيرثرينات ثابتة فى الضوء ، والتى استخدمت فى عمل الأيروسولات والمخاليل الزيتية كمواد قاتلة أو صارعة مع المنشطات أو بدونها ، ولكنها لم تصلح فى حماية النباتات من الحشرات لقلة ثباتها .

وفى بداية السبعينات بزغ فجر وجود البيرثرينات الصناعية الثابتة ضد التحلل الضوئى ، والتى تصلح فى مجال الزراعة . ولقد تمكن العلماء Czecho-Slovak و J.Farkas من اكتشاف الحامض dichlorovinyl cysanthemic وأطلق عليه حامض Farkas acid ، ثم اكتشفت الشركة اليابانية مركب السوميسيدين (Fenvalerate) والمحتوى على الكحول 3-phenoxy-cyano-benzyl ، والحامض isopropyl-4-chlorophenyl acetic acid .

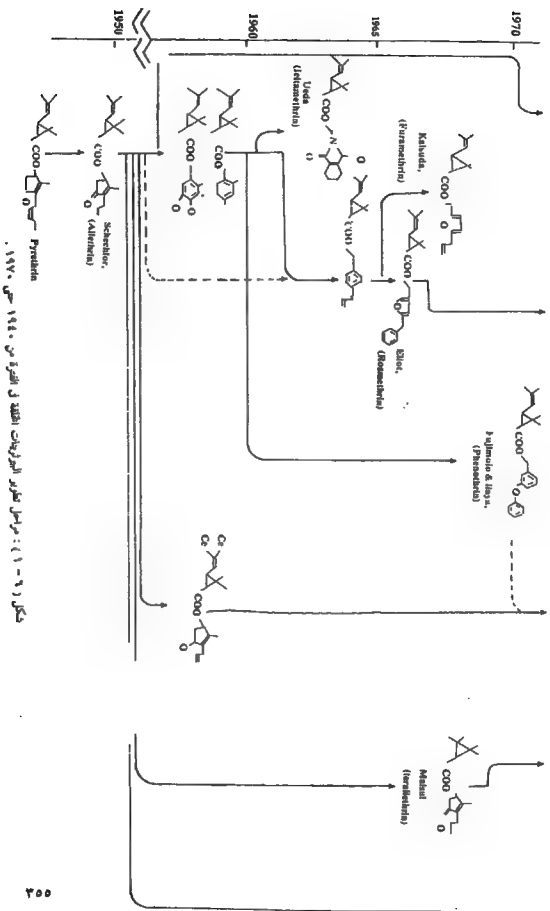
وبعد ذلك اكتشف المركب (Cypermethrin) NRDC 149 ، والمركب (Decamethrin) NRDC 161 . ويعتبر الربع الأخير من القرن العشرين عصر البيرثرينات . ومازالت الأبحاث مستمرة للحصول على مركبات جديدة تساهم فى زيادة الإنتاج الزراعى والحيوانى ، وتقضى على الآفات التى لها علاقة بصحة الإنسان وحيواناته كما يتضح فى أشكال ١-٦ ، ٢-٦ ، ٣-٦ .

#### رابعاً : تركيب البيرثرينات المخلفة

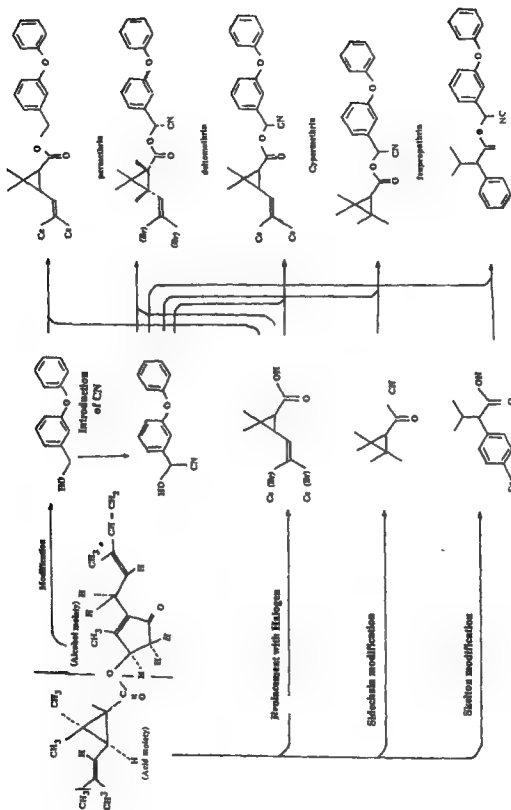
والآن نتكلم عن تركيب البيرثرينات المخلفة ومشابهاتها الفراغية والضوئية ، حيث إن حامض الكريزاثنيم ومشتقاته لها مشاهبان فراغيان هما : السيس Cis ، والترانس trans ينتجان من الترتيب الفراغى لمجاميع الأيزوبيوتيل والكربوكسيل ، وكذلك المشابهات الضوئية ( + ) أو ( - ) التى تنتج من إعادة الترتيب المطلق R و S للمجاميع الإحلالية على ذرى الكربون رقمى ١ ، ٣ فى حلقة السيكلوبروبان . وفى حالة حامض ٤ - كلوروفيتيل فاليرك ( CL-Vacid ) يكون له مشاهبان ضوئيان ( + ) ، ( - ) ، أو ( S ) ، ( R ) ، كما فى حالة كحول ٣ - فينوكسى بنزيل ( PBalc ) . ونتيجة لوجود المشابهات الفراغية والضوئية لكل من الشق الحامضى والكحولى فى المركب الواحد نحصل على أعداد مختلفة من المشابهات ، وعلى سبيل المثال يكون للفينفاليرات أربعة مشابهات ضوئية : SS ، و SR ، و RS ، و RR .

وشكل (٤-٦) : يوضح تركيب البيرثرينات الطبيعية الموجودة فى زهور نبات الكريزاثنيم ، وهى جميعاً محتوية على الشق الحامضى الكريزاثنيمويل ، ولكنها تختلف تبعاً للشق الكحولى .

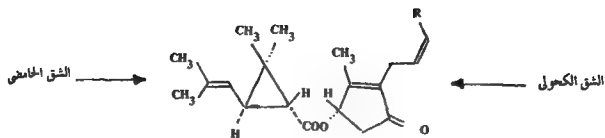








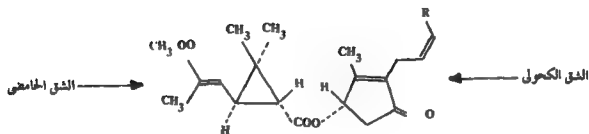
(شكل ٦-٣) : تخليق البورينات الخفيفة الحامضية من البورين (D).



Pyrethrin I —  $\text{CH} = \text{CH}_2$

Jasmolin I —  $\text{CH}_2\text{CH}_3$

Cinerin I —  $\text{CH}_3$



Pyrethrin II —  $\text{CH} = \text{CH}_2$

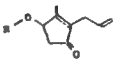
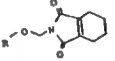
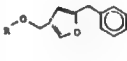
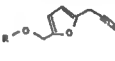
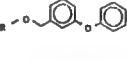
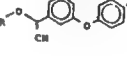
Jasmolin II —  $\text{CH}_2\text{CH}_3$

Cinerin II —  $\text{CH}_3$

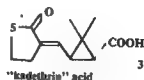
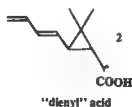
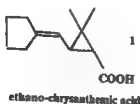
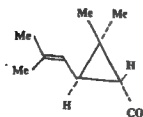
شكل ( ٦ - ٤ ) : تركيب البيروثينات الطبيعية .

وجداول ( ٦ - ١ ) يوضح أهمية البيروثينات الخلقة المحتوية على شق حامض الكريزانشيمم .

جدول ( ٦ - ١ ) : التركيب الكيميائي واستخدامات البيوربتات المخلقة المحتوية على حامض الكريزانتيم .

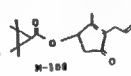
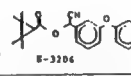
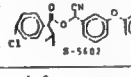
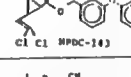
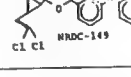
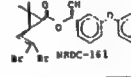
التركيب الكيميائي	الاسم والمكتشف	الخواص	الاستخدام	الشركة المنتجة
	البيرين Schechter et al ( ١٩٩٩ )	عائل الثالث - منطابق سهل الحصول عليه مقاومة للحرارة الطبيعية	لقايف وحاصل الحوض مادة عمدة للصرع و الرش داخل المبال	سوميتومو زوسيل لوكلاف
	تراستين Kato et al. ( ١٩٩٤ )	أكبر كثافة - مادة عمدة للصرع للذهاب الفرز بدرجة تفوق البيرين	مادة عمدة للصرع في الزيت والأبروسول	سوميتومو
	ويسفون Elliot et al. ( ١٩٩٧ )	كثافته تماثل ١٥ ضعفًا مثل البيوربتات الطبيعية على الذهاب	مادة قاتلة في مستحضرات الرش الزيتية والأبروسولات	سوميتومو لوكلاف سوبتومو
	ليورامبري Katsuda et al. ( ١٩٩٨ )	أكبر تطايرًا وإسقاطًا للصرع عن البيوربتات الطبيعية	حاصل الحوض	سوميتومو
	فيتونرين Itaya et al ( ١٩٩٨ )	أكبر ثباتًا وأسهل في الحصول عليه ، وهو مادة قاتلة ، بالمقارنة مع الريمفونين	مادة قاتلة في مستحضرات الرش الزيتية والأبروسولات	سوميتومو
	مينيتونرين Matsuo et al. ( ١٩٩١ )	كثافته ٣ أضعاف الثقل القاتل لمركب الميتونرين	مادة قاتلة في مستحضرات الرش الزيتية والأبروسولات	سوميتومو

وفيما يلي بعض تركيبات حامض الكريزانتيم :



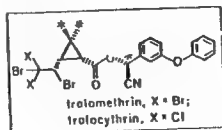
وفي الجانب المقابل يتجلى جدول (٦-٢) على بعض التركيبات المحتوية على شقوق حامضية بخلاف الكريزاثينيم .

جدول (٦-٢) : التركيب الكيميائي واستخدامات البيورينات الخلقية المحتوية على شقوق حامضية أخرى .

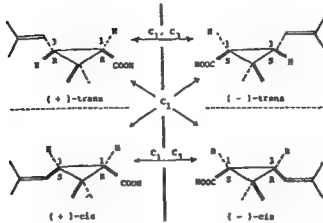
التركيب الكيميائي	الاسم والمكتشف	الخواص	الاستخدام	الشركة المنتجة
 M-100	ج. بيري (١٩٦٧)	مادة معدلة للصرع أكثر نشاطاً في مكافحة البويضات ، بالمقارنة بالفلانثرين	مكافحة الحشرات وحصاد البويضات وبخلاف كفاءة معدلة للصرع في مستحضرات الأبروسول	سوميتومو
 B-3206	بيروماتري (١٩٧١)	أكثر نشاطاً من السيفونثريز وهو مركب فعال ضد الأكروسات الزراعية	مبيد حشري وأكروسي في مجال الحاصلات	سوميتومو
 B-5602	فينالوربات (١٩٧٤)	أكثر نشاطاً وكفاءة ضد الحشرات عن الفينيثروبارثين	مبيد حشري ضد آفات القطن والفواكه ، وكذلك الحشرات	سوميتومو
 NPDC-143	يورماترين (١٩٧٤)	مبيد حشري فعال ضد الحشرات المنزلية ، وكذلك الزراعية	مادة قاتلة للصرع ، وكذلك الحشرات والفواكه والحشرات	سوميتومو شل
 NRDC-149	سيروماترين (١٩٧٤)	مبيد حشري فعال بدرجة تفوق البيروماترين	مبيد حشري فعال ضد آفات القطن والفواكه والحشرات الزراعية ، والحشرات علاوة على نباتات العال	شل
 NRDC-161	ديكاماترين (١٩٧٤)	ثابت بطيئة تفوق عدة مرات مركبات خاصة تريكلورود	مبيد حشري ضد آفات القطن والفواكه والحشرات ، وكذلك الحشرات داخل المنزل	روسل أوكلاف

وهذه إحدى التركيبات الجديدة في معامل شركة روسيل أوكلاف بفرنسا .

(Ackermann et al., 1980; Roussel-Uclaf, 1978).

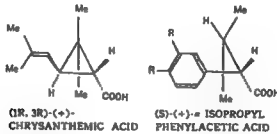


والشكل (٥-٦) يوضح المشتقات الفراغية لحامض الكريزاتيميم ..



شكل (٥ - ٦) : المشتقات الفراغية لحامض الكريزاتيميم .

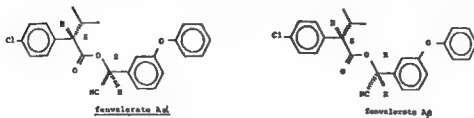
وهذه الصورة توضح التناقص الحزبي ودوره في تكوين المشابهات في حامض الكريزاتيميم ، وكذلك الفيناييل أيزوفاليك أسيد .



وجداول (٦ - ٣) يوضح الفعل البيولوجي والتأثيرات السامة للمشابهات الفراغية عند تواجدها منفردة أو مخلوطة لمركب الفينغاليات ... ولقد فضل المؤلفان وضعه باللغة الإنجليزية كما هو ، حتى يسهل الفهم والمقارنة .

ويوضح جدول (٦ - ٤) أهم البيورينات المتخلقة والمستخدمة ضد الآفات الزراعية في حقول القطن في مصر .

جدول ( ٦ - ٣ ) : الفعل البيولوجي والتأثيرات السامة للمضاهات الفراغية لمركب الفيناليرات .



isomer code	abs. configuration		biological activities		animal toxicities		physical properties
	acid	alcohol	insecticidal <sup>1)</sup>	chlorotic <sup>2)</sup>	mammal <sup>3)</sup>	fish <sup>4)</sup>	
A $\alpha$	S	S	4	nil	4	4	mp. 60°
A $\beta$	S	R	0.3	0.5	—	2~3	liquid
A	S	R, S	2	0.25	2~3	2~3	liquid
B $\alpha$	R	S	0.01>	0.25	—	0.01>	liquid
B $\beta$	R	R	0.01>	4	—	0.01>	mp. 60°
B	R	R, S	0.01>	2~3	0.01>	—	liquid
Y	A $\alpha$ : B $\beta$ = 1 : 1		2	2	2~3	2	mp. 40°
fenvalerate	A : B = 1 : 1		1	1	1	1	liquid

note: 1) relative potency against housefly or cabbage army worm

2) relative chlorotic efficacy to tomato or Chinese cabbage at 100~1,600 ppm

3) relative acute oral toxicity against mouse at LD<sub>50</sub> value

4) relative acute toxicity against killifish at TLM value

### خاصة : أساس تقييم كفاءة البيورينات الخلقية ومكونات الإسترات

وتقيم كفاءة أي بيرثرويلز جديد على أساس نسبي ، بالمقارنة مع كفاءة المركب الطبيعي البيثرين ( I ) ، والذي قدرت الجرعة النصفية له LD<sub>50</sub> بمقدار ٠,٣٣ ميكروجرام/ أنثى الذباب المنزل . ومن المعروف أن البيثرين ( II ) ، الموجود مع الأول ( I ) دائماً هما المكونان الرئيسان للبيثرين الطبيعي . ويعتبر الأول مادة قاتلة ، والثاني يعتبر مادة مسببة للصرع Knock-down ، وكلها ذات تركيب حلقي لإسترات حامض الكريزانتيم مع البروبان بها مجموعات ميثيل على ذرة الكربون الثانية ، وسلسلة جانبية غير مشبعة على ذرة الكربون الثالثة في الوضع trans في الإسترات الطبيعية ، بينما تكون في الوضع cis مع المركبات الخلقية . والوضع النسبي في الفراغ للمجاميع الإحلالية عند مركز حامض الكربوكسيل C-1 في غاية الأهمية ، حيث إن المركبات ذات الوضع الفراغي المعاكس ( S ) تكون أقل فعالية . والحامض في كل إستر يرتبط بكحول ثنائي تكون فيه مجموعة الأندروكسيل ( أيد ) جزءاً من حلقة السيكلوتنتولون كما في البيثرين II.1 ، أو يرتبط من خلال ذرة الكربون الرابعة مع الحلقة العطرية . وهذا واضح في تركيب البيثرين II.1 .



جدول ( ٦ - ٤ ) : أهم البيثرينات الحلقية والمستخدمة ضد الآفات الزراعية في حقول القطن في مصر .

المرحلة	الجرعة للفدان	الشركة	الرقم الكودى	الاسم التجارى	الاسم الشائع
Stage	Dosage (per F)	Company	Code No.	Trade name	Common name
R	600cc (120 g)	SCC/KEZ	—	Sumicidin 20EC	Fenvalerate
3rd	600cc (120 g)	Sereal	—	Fenval 20EC	Fenvalerate
R	750cc (150 g)	SCC/KEZ	—	Meothrin 20EC	Fenprothrin
R	600cc (30 g)	SCC	—	Sumi-alpha SEC	Esfenvalerate
R	750cc (18.75 g)	R-U/KEZ	RUP 962	Decis 2.5EC	Deltamethrin
	250cc (15 g)	R-U	RUP 992	Decis 6EC	
	750cc (18.75 g)	R-U	RUP 987	Decis 2.5FL	
	750cc (22.5 g)	R-U	RUP 991	— 3FL	
	600cc (60 g)	ICI	CCN 52	Cymbush 10EC	Cypermethrin
	300cc (60 g)	Dow	NURIL	Nurelton 200E	
R	200cc (60 g)	Shell/KEZ	SH 147	Ripecord 30E	
	600cc (60 g)	R-P	HHH639H	Sherpa 10E	
	200cc (60 g)	R-P		Sher 30EC	
R	300cc (60 g)	C-G		Polythrin 20EC	
	200cc (40 g)	C-G		Hi-Clc Cypermethrin Fenom 20	
	100cc (25 g)	Shell		Alphamethrin Fastac 25SC	
1st	250,300cc (25,30 g)	Shell/KEZ	SH 999	— 10EC	
1st	165cc (24.75 g)	FMC		Bestox 15EC	
	127cc	FMC		Pestox 20E	
	750cc (37.5 g)	ACC		Cyballi SEC	Flucythrinate
	750cc (37.5 g)	Bayer/KEZ		Baythroid 5SL	Cyfluthrin
				SEC	
1st	300,400cc (7.5,10 g)	Bayer	FCR4545	— 2.5EC	Cis Cyfluthrin
R	300cc (30 g)	ICI/KEZ	JF 289	Alpha 10EC	Cyhalothrin
R	750cc (18.75 g)	ICI/KEZ	pp 321	Karte 2.5EC	Cis Cyhalothrin
2nd	350cc (18.75 g)	ICI/KEZ		Kendo 5EC	
	750cc (27 g)	R-U	RUP 906	Scout 3.6EC	Tetramethrin
III	300,400cc (30,40 g)	FMC		Talstar 10EC	Biphenthrin

ولقد اتفق العلماء على أن الشق الكحولى ، وكذا الحامضى يكونان ذوا تأثير فعال فقط عندما يرتبطان مع بعضهما ، ومن ثم تصبح رابطة الإستر فى غاية الأهمية ، كما أن وجود مجاميع الميثيل فى الوضع gem على حلقة السيكلوبروبان ضرورى لإحداث الأثر الفعال ، وبالتالى فإن تشبيع السلاسل الجانبية فى كل من الشق الكحولى والحامضى يحد من الفاعلية . أما عدم التشبع الداينى Dienic فى السلسلة الكحولية الجانبية ، فهو غير ضرورى فى تحديد الفاعلية ، ومن هنا اتضحت أهمية سلسلة الكحوليات ذات التركيب 3- phenoxy benzyl فى البيثرينات الحديثة ، وبعد ذلك توالى الكشف عن بيثرينات ذات سلاسل مفتوحة ، مثل السيكلوبروبان كربوكسيلاات ، حيث ترتبط مجموعتنا الميثايل الخاصة بالسيكلوبروبان على صورة أيزوبروبايل مع مركز غير مشبع على ذرة الكربون الخاصة بالحامض .

ومن المعروف أن البيثرينات الطبيعية والمصنعة ذات جزيئات مرنة ، ومن ثم يتوقف تأثيرها الفعال على المجاميع الإحلالية الموجودة على المراكز الهامة ، لأن أى تغيير فيها يحدث خللاً فى سلوك المركب وتسبب ذواته ، وبالتالى فعالتيه . ولقد وجد أن أهم المراكز التى تحدد الفعل الإبادة على الحشرات هو ذرة الكربون غير المتأثلة chiral فى الشق الحامضى ، والتى ترتبط بها مجموعة الكربوكسيل ، كذلك تتوقف كفاءة إسترات السيكلوبروبان كربوكسيليك أسيد لأى إحلال على ذرة الكربون الثالثة فى السلسلة الجانبية . وهذا يوضح أن السلسلة الجانبية للحامض المرتبطة بذرة الكربون الثالثة لحلقة السيكلوبروبان هى المكان الذى يؤثر أى تغيير فيه بدرجة كبيرة على الفعل الإبادة على الحشرات ، ويؤثر ذلك أيضاً على الفعل الصارع . وقد سبق القول إن رابطة الإستر تمثل أهمية كبيرة فى تحديد كفاءة المركبات نتيجة لتغيير شكل الجزيء ، كما قلنا إن البعض من عدم التشبع فى السلسلة الجانبية للشق الكحولى مطلوب للحصول على بيثرينات قوية ، ولكن أى تغيير - ولو طفيف - فى ذلك يقلل من الفاعلية ، كذلك فإن حدوث التشابه بالحرارة Thermal isomerization للبيثرين (1) يغيره إلى مركب (trans-cis) قليل الفاعلية .

ويبرز الآن سؤال مثير لا بد للأبحاث القادمة أن تحاول إلقاء الضوء عليه ، وهو هل يكون الجزيء المكتمل التكوين فعالاً عند اللحظة الأولى للتلاصق ، أو يكون رابطة معقدة بسلسلة من الخطوات المتتابعة بعد الملامسة الأولى عند أحد المراكز النشطة ، وهو ما يعرف بافراض Zipper concepi .

والجدول (٦-٥) يوضح العلاقة بين التركيب الكيميائى والفاعلية لبعض مشتقات ٣ - فينوكسى بنزيل ألفا ألكيل فينيل أسيتات ضد الذبابة المنزلية .

ولقد أثبتت الأبحاث أن أهم المراكز الموجودة فى الجزيء ، والبالغة للأكسدة بفعل الضوء ، هى السلسلة الجانبية لحمض الكريزانتيم . ولقد أدى ذلك إلى الكشف عن مركب resmethrin ، وهو شديد الثبات لتحلل الضوء ، حيث تم إحلال حلقة عطرية محل الجزء الحساس للضوء فى السلسلة الجانبية غير المشبعة . كما ثبتت شدة حساسية مجموعة ال Cis-pentadienyl الجانبية . ويجب أن

جدول ( ٦ - ٥ ) : العلاقة بين التركيب الكيميائي والفاعلية لبعض مشتقات ٣ - فنوكسي بنزيل الفا الكيل أسيتات .



المركب	مجموعة	مجموعة	الفاعلية النسبية بالمقارنة بالبيرثرين
١	رايثانول	٤ - ميثايل	١٤٨
٢	إيثان	٤ - بروم	١٥٨
٣	أيزوبروبيل	أيلوجين	٨٦
٤	أيزوبروبيل	٤ - كلور	٣٧٥
٥	أيزوبروبيل	٣ : ٤ داي كلورو	٢٥٠
٦	أيزوبروبيل	٤ - ميثوكسي	٤٧٨
٧	أيزوبروبيل	٤,٣ كيد > ٢	٦٥٣
٨	أيزوبروبيل	٣,٢ - داي ميثيل	أكبر من ١٠
٩	أيزوبروبيل	٤ - ك أ ( كيد ٣ )	٣٨
١٠	أيزوبروبيل	٤ - تترايوتيل	أكبر من ١٠
١١	أيزوبروبيل	٦,٤,٢ - ( كيد ٣ )	أكبر من ١٠
١٢		٤ - ميثوكسي	٣١٤
١٣		٤,٣ كيد > ٢	٥٣٦
١٤	فينوثرين		٨١٨
١٥	بيوثرين		١٠٠ (أساس حساب الفعالية النسبية)

تحقق البيرثرينات الحديثة فعالية عالية ضد الحشرات عند مقارنتها بالمبيدات التابعة للمجموعات الأخرى ، علاوة على قلة سميتها على الثدييات ، وكذا درجة ثباتها المحدود في التربة ، بالإضافة إلى درجة عالية من الثبات عند التطبيق الحقل بما يكفي لمكافحة الآفات في الحقل . ومن هنا لابد من التركيز على دراسة العلاقة بين التركيب الكيميائي وكل هذه العوامل .  
والجدول ( ٦ - ٦ ) يوضح الفعالية النسبية للبيرثرينات الحديثة ضد الحشرات .

#### سادساً : التمثيل المقارن للبيرثرينات الخفيفة الحديثة Comparative metabolism

كما سبق القول .. تلعب البيرثرينات الطبيعية وبعض المركبات الخفيفة المحتوية على الشقوق الكحولية والحمضية غير الثابتة دوراً مهماً في مكافحة الآفات الحشرية التي لها علاقة بصحة الإنسان ، وحيواناته المستأنسة ، والمواد المخزونة ، وكذلك المحاصيل الحقلية . ولقد اتسع مجال استخدام البيروثويدز كثيراً باكتشاف الشقوق الحمضية والكحولية ، والتي أضفت صفة الثبات على

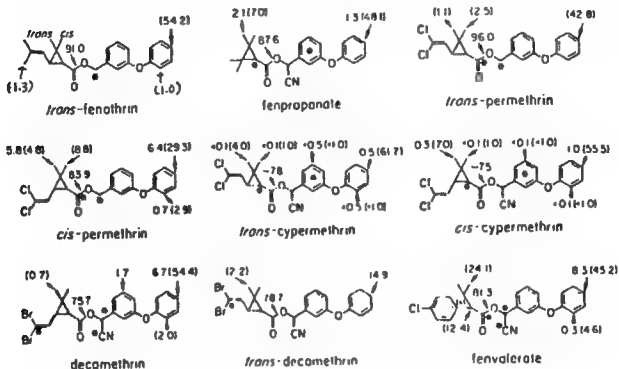
جدول ( ٦ - ٦ ) : الفعالية النسبية للبيروثينات ضد الحشرات .

الفعالية النسبية للبيروثينات الحديثة ضد الحشرات			
الاسم الشائع للمركب	دودة الدخان القارضة	الفراشة ذات الظهر الماسي	الذباب المنزلي
فينغاليورات	٢٤٠	٤٩٠	٩١٠
فينوباثرين	٤٠٠	٣٠٠	٥٥٠
بيرمثرين	١٠٠	٥٩٠	١٤٨٠
سبيرمثرين	٤٠٠	٥٩٠	٥٠٠
فينوثرين	٤٠	٥٠	٧٥٠
سيفنوثرين	١٦٠	٢٤٠	١٧٧٠
بيرثرين	—	—	—
ميثوميل	١٠٠	١٠	—
داي كلورفوس	١٦	—	—
ساليبيون	—	١٠٠	—

الإسترات ، ومن ثم زادت من كفاءتها الإبادية ضد الآفات المستهدفة ، كما زاد ثباتها في الهواء والضوء . وستناول في هذه المناقشة تمثيل الإسترات المشتقة من كحولات ٣ - فينوكسي بنزيل ، والألفا سيانو - ٣ - فينوكسي بنزيل .

وتشير المعلومات المتاحة إلى أن المرحلة الأولى من التمثيل تحدث فقط في سمية المركب ، ويحدث التمثيل بفعل عمليات التحلل المائي والأكسدة . وهذه التفاعلات ذات أهمية كبيرة في تحديد السمية الاختيارية وسلوك نواتج التمثيل من حيث الثبات داخل الجسم أو التخلص منها مع نواتج الإخراج المختلفة . والتمثيل النسبي في الفئران لتسعة مركبات بيروثينية عوملت عن طريق القم ، وموضحة في الشكل رقم ( ٦ - ٦ ) . وأوضحت الدراسة أن جزءاً من مركب البيروثينيلز يخرج مع البراز في صورته الأصلية دون تمثيل ، بينما تظهر ممثلات إسترات هيدروكسيلية بكميات كبيرة مع مركبات السيس بيرمثرين ، ومشابهات الديكامثرين ، والفينغاليورات . ويحدث انقسام في الإسترات ، ولكن بدرجات متفاوتة كثيراً بين مشابهات الترانس والسيس مع موكب البيروثين ، ولم يحدث ذلك مع

إسترات الألفا سيانو . ومن أكثر التفاعلات شيوعاً التحلل المائي ( أيد ) في الموضع ( ٤ ) في الشق الكحولي . وتحدث أكسلة مجاميع الميثايل بدرجة كبيرة في مركبات الفينثروبانات ، والفينغليات ، ومشابهات السيس لليرمثرين ، والسيرمثرين ، والفينثوترين .



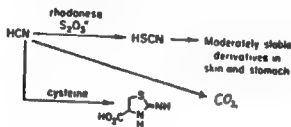
شكل ( ٦ - ٦ ) : أماكن مهاجمة البيروثينات السمية على الدراسة داخل جسم ذكور الفئران عن طريق الفم .

ويم إخراج نواتج تكسير الشق الحامض على صورتها الأساسية ، أو مرتبطة مع الأحماض الأمينية جلوكورونيد والجلايسين . أما نواتج تكسير الشق الكحولي ، فيتم تحويلها إلى حامض الفينوكسي بنزويك الذي يخرج من الجسم على هذه الصورة ، أو مرتبطاً مع الجلايسين ، وكذلك تتحول إلى أحماض الهيدروكسي فينوكسي بنزويك التي تخرج من الجسم دون ارتباط على صورة جلوكورونيدز وكبريتات .

ويحدث انفراد مجموعة السيانو على صورة ( يد ك ن ) عند التحلل المائي لكحول الألفا سيانو فينوكسي بنزيل أو مشتقاته الأليروكسيلية . ومن حسن الحظ أنه يحدث لها مرحلة تمثيل أخرى ؛ مما يؤدي إلى تحويل يد ك ن إلى آثار من حمض ٢ - إيمينوبازولين - ٤ - كربوكسيليك وكميات أكبر من ثاني أكسيد الكربون ، وكميات كبيرة من الثيوسيانات ، كما في شكل رقم (٦-٧) .

وتشير العلامة \* إلى مكان التمثيل بالإشعاع ، حتى يمكن معرفة مسار المركب داخل جسم ذكور الفئران . وقد رت نواتج التمثيل في المواد الإخراجية بعد يوم من معاملة الفينثروبانات ومشابهات

البيرمثرين ، وبعد يومين في حالة مركب الفينغاليورات ، وثلاثة أيام من معاملة ترانس فينوثرين ومشابهات البيرمثرين ، وغتاية أيام بعد الدلتامثرين . وتمثل الأرقام الصحيحة النسبة المئوية لإسترات الهيدروكسي ، بالمقارنة بمحتوى الكربون المعلم في المركب وبين الأقواس نواتج التحلل المائي ، مع تحديد لإماكن حدوث الهيدروكسلة . ويمثل انقسام الإستر النسبة القصوى ، وتم حسابها على أساس الفرق بين الجرعة المستخدمة والإسترات التي تم الكشف عنها في البراز . وبالنسبة لمركب الفينوبويانات تمثل نواتج الشق الحامضي تلك التي وجدت في البول فقط .



شكل ( ٦ - ٧ ) : مأل حامضي الايدروسانيك المفرد من البيرثريات الخلفة .

والجدول (٦-٧) : يوضح توزيع ونصف فترة حياة ومخلفات الفينغاليورات في أنسجة ذكور الفئران بعد سبعة أيام من المعاملة بمعدل ٢,١ ملليجرام/كجم ، وللغفران الصغيرة بمعدل ٨,٤ ملليجرام/كجم مع التغذية المستمرة على غذاء معادل ٥٠٠ جزء في المليون بالفينغاليورات غير المشع .

يتضح من هذا الجدول أن الكمية العظمى من مبيد الفينغاليورات يتم التخلص منها عن طريق البول والبراز . وثبت كذلك وجود آثار بسيطة في الدم والدهون والشعر والجلد ، ولكنها غير ذات قيمة ، نظرًا لضعفها واحتمالات تمثيلها مرة أخرى .

ومن دراسة تمثيل مركب السيرمثرين والديكامثرين اتضح أهمية نوع الكائن الحي في تحديد اتجاه ونسب مكونات التمثيل ، خاصة العلاقة بين الإسترات التي تطرد خارج الجسم ، وتلك النواتج الأيدروكسيلية للبيرثريات الخلفة . كما ثبت وجود اختلافات كبيرة بين أنواع الكائنات الحية في نوعية الأحماض الأمينية التي تدخل في تفاعلات الارتباط مع نواتج تمثيل حمض الكربوكسيليك ، ومثال ذلك : وجود كميات كبيرة من الفينوكسي بنزويل ثورين في بول الفئران ، بينما وجد مركب الفينوكسي بنزويل جلوتامات في بول الأبقار ، ولم يوجد هذان المركبان في الأنواع الأخرى . وتمثل تفاعلات الارتباط بالكبريتات أهمية كبيرة في تخليص جسم الفئران الكبيرة والصغيرة والدجاج من نواتج التمثيل السامة للبيرثروينز .

وتقوم ميكروسومات كبد الفأر بالتحليل المائي لمشابهات الترانس الخاصة بمركبات البيرثروينز بدرجة أكبر من مشابهات السيس لنفس المركبات ، بينما لم تختلف معدلات الأكسدة كثيرًا بين هذين

جدول ( ٦ - ٧ ) : توزيع نصف فترة حياة ومخلفات الفيناليراث في أنسجة ذكور الفئران .

الفأر الكبير		الفأر الصغير			
التغذية لمدة أسبوعين		التغذية لمدة أسبوعين		أماكن التوزيع	
بدون	معامل	بدون	معامل		
٢,٣	٠,٨	١,٠	٠,٧	الكربون المشع الكلى ت ٢/١ يوم	
٧,٠	٦,١	٢,٨	١,٣	ت ٥/١ يوم	
٢١,١	٤٨,٩	٥٠,٢	٦١,٩	ك ١٤ (%) البول	
٣٩,٢	٣٠,٨	٣٦,٤	٣١,٥	ك ١٤ (%) البراز	
٣,١	١,٨	٢,٩	١,٧	ك ١٤ (%) الهواء ( الزفير )	
٦٣,٤	٨١,٥	٨٩,٥	٩٥,١	ك ١٤ (%) الكمية الكلية	
ميكروجرام فيناليرات/جم وزن النسيج الطرى		مخلفات في الأنسجة			
٠,٥٤	٠,٣٨	٠,١٣	٠,٠٥	الدم	
٠,٣٣	٠,٤٦	٠,٥٧	٠,٨٢	الدهون	
٨,٣١	٠,٦٩	٥,٨٩	٢,٣٤	الشعر	
١,٩٠	٠,٥٣	٠,٣٢	٠,١١	الجلد	
٩,٣٧	٢,٣١	٠,٦٩	٠,٢٧	محتويات المعدة	

المشاهين . ويؤدى وجود مجموعة السيانو إلى تقليل عملية تمثيل البيروثريدز ، خاصة مع التركيزات العالية من وسيط التفاعل ( ١٠٠ مول ) . ولقد ثبت أن مركبي الفينويروينات والفيناليرات يحدث لهما تمثيل بالإنزيمات الأكسدة عند هذا التركيز بدرجة تفوق ما يحدث بالإنزيمات المحللة Esterases .

ولقد ثبت من دراسة السمية الخاصة بتواتج البيروثريدز على الفئران أن معظم المثلثات ذات سمية منخفضة ، فيما عدا السيانيد ، والفيتوكسى بتزويل سيانيد . وهذا الأخير ترجع خطورته لسرعة انفراد السيانيد منه . ولم تظهر سمية على الحيوانات من جراء معاملتها بمركبات الألفاسيانو بيرثرويدز ، حيث لم يتأكد وجود علاقة بينهما وبين انفراد السيانيد ، حيث اقتصرت الأعراض على التسمم العصبى وليس التنفسى ، ومن ثم يحدث تحول أو هدم سريع للسيانيد ، وتحول إلى ثيوسيانات ، كما في الجدول (٦-٨) .

جدول ( ٦ - أ ) : نواتج تفتيل مركبات البيرثرويدز .

Pyrethroid compound		Metabolites or degradation products	
	Mg/kg	Compound	Mg/kg
1R,trans]Fenothrin	>1500	[1R,trans]CA	98
1R,cis]Fenothrin	>1500	[1R,cis]CA	600
[1RS,trans]Permethrin	>1000	[1R,trans]DichloroCA	210
[1RS,cis]Permethrin	1000	[1R,cis]DichloroCA	370
[1RS,trans]Cypermethrin	> 500	[1R,cis]DibromoCA	525
[1RS,cis]Cypermethrin	28	α-Isopropyl-4-chloro-phenylacetic acid	>500
Decamethrin	10	Phenoxybenzyl alcohol	575
[αRS]Fenpropanate	15	Phenoxybenzaldehyde	>500
[(±)αRS]Fenvalerate	> 500	Phenoxybenzoic acid	350
		Phenoxybenzoyl cyanide	22
		MS	6

CA = حامض الكريزاثينيم ومشتقاته .

والجدول (٦-٩) يوضح اختلاف نوعية الأحماض الأمينية التي ترتبط مع نواتج تفتيل البيرثرويدز باختلاف نوع الحيوان المعامل .

جدول ( ٦ - ٩ ) : الأحماض الأمينية التي ترتبط مع نواتج تفتيل البيرثرويدز في الحيوانات المختلطة .

Pyrethroid	Species	Amino acids for conjugation of	
		Acid moiety	Flacid
trans-Fenothrin	Rat		gly
[αRS]Fenpropanate	Rat	none	gly
Permethrin isomers	Rat	none	gly
"	Cow	glut(trans)	glut, gly
"	Hen	taurine	none
"	Fly	gly, glut	glut, gly
"	Looper	serine, gly	gly
Cypermethrin isomers	Mouse	taurine	taurine
Decamethrin	Rat	gly	gly
"	Mouse	gly	taurine, gly
[(+)αRS]Fenvalerate	Rat	none	gly

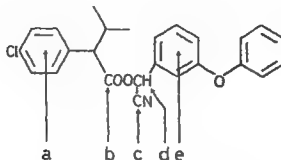
— المركبات الموجودة تحتها خط تصح بمعدل حوالي ١٠٪ وبها مثابه واحد على الأول

— Gly = جلايسين Glut = جلوتاميك حميد .

ومن المعروف أن البيرثرويدز الجديدة ذات كفاءة عالية ضد الآفات الحشرية ، ولها درجة عالية من الثبات . ولقد تأتى ذلك عن طريق إحلال المجموعات الحساسة للانهيار الضوئى بأخرى تضيفى صفة الثبات على الجزيء . وإذا أخذ فى الاعتبار أن عامل الأمان فى هذه المركبات يرجع فى المقام الأول لسرعة تحللها وقلة ثباتها ، ومن ثم فإن المركبات الثابتة يفتشى من ثباتها العالى فى التلديدات ، وبذلك تسبب مشكلة كملونات للبيئة . ولتحقيق التوازن يستلزم الأمر حماية مركب البيرثرويدز من العوامل غير الحيوية ، ومن عمليات التفتيل داخل الحشرات ، بينما يجب المحافظة على سرعة تفتيله داخل التلديدات ، وفى أنظمة البيئة المختلقة .



والشكل (٨-٦) يوضح كيفية وأماكن تعليم مواضع مختلفة في جزيء الفينيثاليرات بالكربون المشع (ك ١٤) ، وتتبع مسارها داخل أجسام الحيوانات المعاملة ، بما يسهل من معرفة نواتج تمثيل . مسار المركب .



(a) Chlorophenyl ring label. (b) Co label,  
(c) C<sup>14</sup> label. (d) cn label. (e) benzyl ring label

شكل ( ٨ - ٦ ) : أماكن التشعيع في جزيء الفينيثاليرات .

ولقد اتضح أنه بمعاملة الفأر بجرعة واحدة من ميد الفينيثاليرات الذي تم تعليمه بالكربون المشع عند مواضع في الشق الحامضي والكحولي ، وكذلك مجموعة السيانيد . وكانت الجرعات المستخدمة تتراوح من ٤,٢ إلى ٣٠ ملليجرام / كجم ، اتضح أن الكربون المشع للمشتق الحامضي والكحولي تم إخراجها تمامًا من جسم الفئران الكبيرة والصغيرة ، بينما كانت مخلفاتهم في الأنسجة قليلة للغاية . ومن جهة أخرى .. فإن الكربون المشع الخاص بمجموعة السيانيد تم إخراجها ببطء ، بينما وجدت كميات كبيرة في الشعر والجلد ومحتويات المعدة . ولم تكن هناك اختلافات كبيرة بين كميات المخلفات التي خرجت من الجسم ، وكذلك نصف فترة الحياة البيولوجية والمخلفات التي ظلت في الأنسجة بين المشابهات المختبرة ، وكذلك بين الذكور والإناث .

وتحدث عمليات التمثيل للفينيثاليرات ومشابهاته عن طريق الأكسدة في المواضع ٤,٢ حلقة الفينوكسي الخاصة بالكحول ولأماكن الكربون ( ٣ ) والكربون ( ٢ ) الخاصة بالشق الحامضي ، وكذلك كسر لرابطة الإستر وتحويل مجموعة السيانيد إلى ثيوسيانات ، وثاني أكسيد الكربون ، وارتباط الأحماض الكربوكسيلية والفيتولات الناتجة مع حامض الجلوكورونيك ، والكبريتيك ، أو الأحماض الأمينية الأخرى .

ولقد أدت المسبقة بأسبوعين بجرعة مقدارها ٥٠٠ جزء في المليون فينيثاليرات غير مشع إلى إزالة كاملة للكربون المشع من جسم الحيوان ، كما كانت كمية المخلفات في الأنسجة منخفضة ، بالمقارنة بتلك الحيوانات التي لم تتعرض للمعاملة المسبقة . وبالرغم من عدم وجود اختلافات معنوية في طبيعة وكمية نواتج التمثيل بين جنسَي الحيوانات ، إلا أنه سجلت بعض الاختلافات الواضحة ،



وعلى سبيل المثال : حدث ارتباط للـ ٣ فينوكسى بنزويك آسيد مع التورين في الفئران الكبيرة ، بينما لم يحدث ذلك في الفئران الصغيرة .

والشكل (٦-٩) يوضح مسار تمثيل الفينفاليورات في الفئران الكبيرة والصغيرة .

ولقد درس مآل تمثيل الفينفاليورات وأحد مشابهاه (S) في نباتات الفول تحت ظروف المعمل عن طريق معاملة سطح الورقة بالركب بمعدل ١٠ ميكروجرام لكل ورقة . وقد اختفى كلا المركبين بنفس النظام ، حيث تراوحت نصف فترة الحياة بين ١٤ يومًا على أوراق الفول .

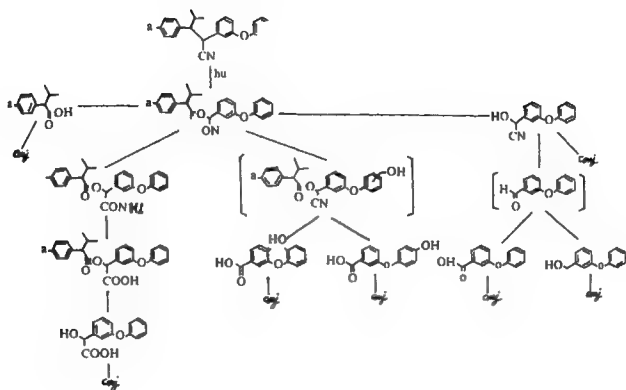
ولقد ثبت كذلك أن كميات قليلة جدًا من الكربون المشع لجزء الفينفاليورات ينتقل بعيدًا عن مكان المعاملة ، كما يتضح من الشكل (٦-١٠) .



شكل (٦ - ١٠) : انتقال ميد الفينفاليورات المشع من مكان المعاملة في الأوراق النباتية .

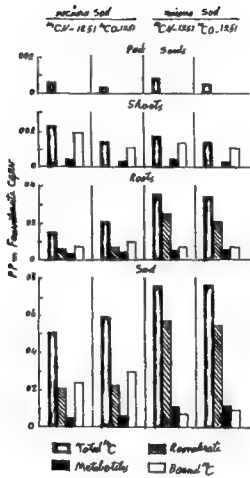
ويحدث في النباتات فقد لمجموعات الكربوكسيل من جزئ الفينفاليورات ، وكسر لرابطة الإستر ، وتحلل مائي لمجموعة السيانيد ، وتحولها إلى كإنيد ٢ ومجموعة الكربوكسيل كإنيد ، وكذلك تحدث هيدروكسلة في المواضع ٢,٤ للفينوكسى ، ويتحول الشق الكحولى إلى ٣ فينوكسى بنزيل كحولى ، وكذلك حامض ٣ فينوكسى بنزويك ، وبعد ذلك يحدث ارتباط لأحماض الكربوكسيل الناتجة والكحولات مع السكريات .

والشكل (٦-١١) يوضح مسار تمثيل الفينفاليورات في نباتات الفول .



شكل ( ٦ - ١١ ) : مسار تحليل الفينيلالبراث في نباتات الفول .

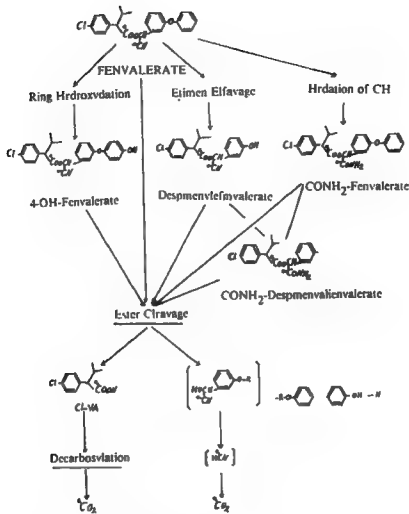
وعند زراعة بادرات الفول لمدة ٣٠ يوماً في أرض طينية خفيفة وأخرى رملية سبق معالجتها بالفينيلالبراث بتركيز ٠,١ جزء في المليون وجدت كميات كبيرة من الكربون المشع المعلم مع المبيد في الجنين، بينما وجدت كميات صغيرة في السيقان والبراعم والبنور .. ولم يتم الكشف عن المركب الأصلي في السيقان .



شكل ( ٦ - ١٢ ) : انتقال وتوزيع الكربون للشعاع في نباتات اللؤل بعد ٣٠ يوم من الشغل في الأرض المعاملة بالهيفالوراث الشعاع عند مجموعة السيانيد بمعدل جزء واحد في المليون .

والشكل (٦-١٣) يوضح مسارات تمثيل PB acid في مختلف النباتات .





شكل (٦-١٤) : مسار الفينفاليرات في الأراضي .

والجدول (٦-١٠) يوضح تحرك الفينفاليرات المشع في أنواع مختلفة من الأراضي . ولقد اتضح من دراسة تمثيل مركب البيرومين في التربة أن مشابه الترانس يتحلل بسرعة عن المشابه سيس ، وتحدث لكلا المشابهين تفاعلات التحلل المائي والأكسدة ، ويتوالى حدوث التمثيل للشقوق الحامضية والكحولية ، وينتج ثاني أكسيد الكربون . وبالنسبة لمركب الفينثروبانات في الأراضي يحدث له تحلل مائي عند رابطة الإستر ومجموعة السيانو . والأخيرة تنتج مشتقات أميدية ، ومشتقات حامض الكربوكسيليك . وعندما عملت التربة بمركب الفينفاليرات بمعدل جزء واحد في المليون على درجة ٢٥ + ٥°م في الظلام تحت الظروف الهوائية ، فإن المركب ينهار تدريجياً . وقدرت نصف فترة الحياة بـ ١٥ يوماً إلى ٣ أشهر مع المركب الأصلي ومشابهه . وكان معدل الانحيار بطيئاً تحت الظروف اللاهوائية . ويحدث الانحيار بصحوبة في الأرض المعقمة ، كما يحدث الانحيار في التربة بعد تفاعلات ، منها : انقسام رابطة الإستر ، وانقسام الديفينيل إثير ، وحدوث هيدروكسلة ودرجة لمجموعة السيانيد ، ونحوها إلى كئ ن يد ٢ . ونواتج التمثيل من هذه التفاعلات ليست لها صفة النبات في التربة ، حيث تنهار بعد ذلك وتتحول إلى ثاني أكسيد الكربون . ويحدث انحيار سريع للفينفاليرات في مزارع بكتريا التربة والفطريات ، وينتج نفس المثلث التي حدثت في الأراضي المكشوفة تحت الظروف الهوائية .

جدول ( ٦ - ١٠ ) : تحرك الفيناليرات في الأراضي .

كمية الكربون المشع من الفيناليرات ( % )							
منطقة التحليل				بدون تحضين			
٣٠ يومًا من التحضين							
ترية (١)	ترية (٧)	ترية (٣)	ترية (٤)	ترية (١)	ترية (٢)	ترية (٣)	ترية (٤)
السيانيد				السيانيد			
٩٤,١	٩٣,١	٩٦,٢	٨٢,٦	٥٢,٧	٦٤,٨	٧٠,١	٥٦,٨
٠,٣	٠,٢	٠,٣	٢,٧	—	١,٧	٠,٢	٠,٧
—	—	—	١,٦	—	١,١	—	٠,٧
—	—	—	١,٤	—	٠,٧	—	٠,٦
—	—	—	١,٦	—	٠,٣	—	٠,٥
—	—	٠,٥	٠,٦	—	٠,٤	٠,٦	١,٢
٩٤,٤	٩٣,٣	٩٦,٩	٩٠,٥	٥٢,٧	٦٩,٠	٧٠,٩	٦٠,٥

ومن الصعب غسل الفيناليرات من التربة بالماء ، حيث يمكن تحريكه لمسافة بسيطة في الأرض الرملية بخلاف ناتج تمثيل واحد أمكن غسله ، وهو ٣ ( ٤ - كلوروفينيل ) أيزوفالريك أسيد .

والشكل (٦-١٥) يوضح انهار الفيناليرات المشع في مجموعة السيانيد في نوعين من الأراضي تحت ظروف الري العادية .

## Photodegradation

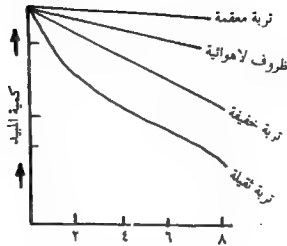
## سابعاً : الانهار الضوئي للبيرثينات المختلقة

### Thin Film

### (أ) الانهار في حالة الفيلم الرقيق

ثبت من الدراسات التي أجريت على مختلف البيروثينات حدوث انهار فقد بالتطير . أما التحول ، فيختلف مساره تبعاً للشق الكحول . وتراوح فترة التعرض للضوء ، والتي تسبب فقدًا بنسبة ٩٠٪ من الكمية الأصلية من ٠,٢ إلى ١٦ ساعة حسب نوع المركب ، وهذا يشير إلى





شكل (٦ - ١٥) : إنهار الفينالاث في الأراضي .

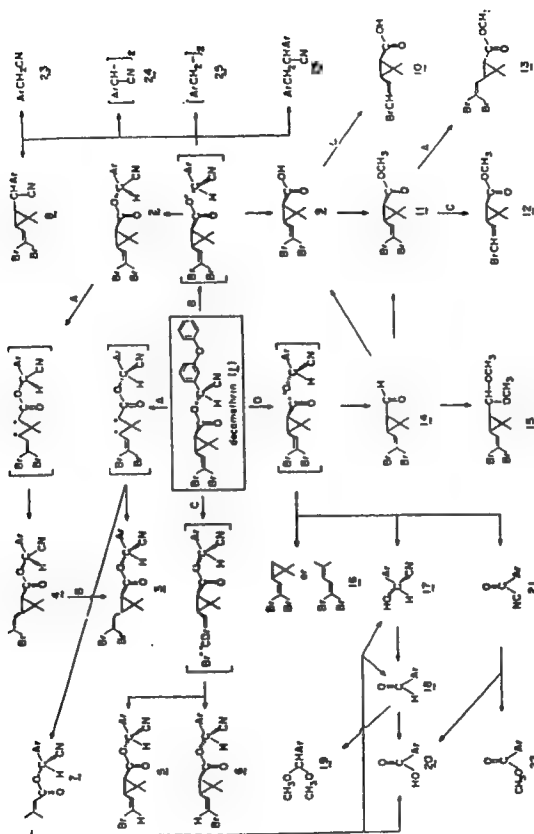
السرعة الشديدة للانهيار ، بينما يمثل الانهيار الضوئي للشق الحامضي في أكسدة مجموعة الميثايل للمشابه الترانس ، منتجاً مشتقات كحولية وألدهيدية ، وأخرى خاصة بحامض الكربوكسيل ، وكذلك أكسدة الرابطة الزوجية للأيزوبيوتيل ، وتحولها إلى مشتقات كيتونية ، علاوة على كسر هذه الرابطة الزوجية ، منتجاً إسترات الترانس حامض الكربونيك شكل (٦-١٦) .

ولقد قورن معدل الانهيار الضوئي للبيريثرين بالمقارنة مع الريسمرين والبيوريسمرين . وقد حدث تحت الظروف الداخلية ٥٠٪ فقد للبيريثرين المحتوية على كحول ٥ - بنزيل - ٣ - فيوريل ميثايل خلال ٤ - ٦ ساعات ، بينما ظل البيوريسمرين ثابتاً لمدة ٣ أسابيع . وفي ضوء الشمس خارج المبانى ظل البيوريسمرين ثابتاً لمدة ١ - ٢ ساعة ، بالمقارنة بأربعة أيام في حالة البيوريسمرين . ومن هذا استنتج أن ثبات البيوريسمرين يعادل من ١ - ١٠٠ ضعف ، مثل ثبات البيريثرينات الأخرى على الدراسة .

#### Photodegradation

#### (ب) الانهيار الضوئي في الماء

في بعض الأحيان أمكن الكشف عن البيريثرينات اخلفة التي تستخدم في مكافحة الآفات الزراعية في البيئات المائية ، كالأنهار ، والبحار ، والبحيرات ، وهذا يتأتى من تساقطها مباشرة بعد الانتشار خلال التطبيق ، أو يحدث غسيل للجزيئات التي تبخرت في الهواء بواسطة ماء المطر . وعندما تصل البيريثرينات إلى الماء ، فإنها تختفي بسرعة بالتفاعلات الضوئية في ضوء الشمس ، وكذلك عن طريق التحلل المائي والتشكيل بفعل الكائنات الدقيقة أو الامصاص على حبيبات التربة أو المواد المعلقة في الماء ، ومن ثم تمثل عمليات الانهيار الضوئي في الماء مفتاح تخليص البيئات المائية من هذه المركبات ، مما شجع على دراستها بعناية كبيرة .



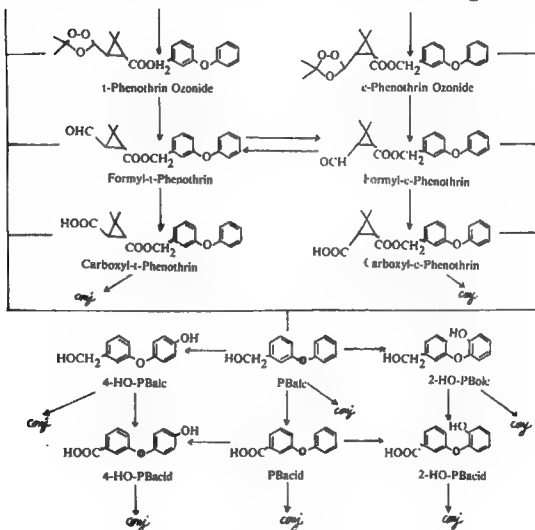
شكل ( ١٦ - ٦ ) : الأليجار الصنوبري البيريثينات الحلقية .



## Degradation on plant Surfaces

## (ج) الانهيار على السطوح النباتية

بدخل هذا السلوك ضمن تفاعلات التمثيل ، ويسبق التفاعل الضوئي التمثيل لأي مركب بيرونيدي ، ففي مركب الفينوثرين المشع (ك ١٤) يحدث له تحلل أوزوني عند الرابطة الزوجية للأيزوبيوتيل بفعل الهواء وضوء الشمس . وتكون طول فترة حياة المركب الأوزوني الناتج قصيرة جدًا ، حيث تتحلل بسرعة وتمطي مشتقات الفورميل والكربوكسي فينوثرين ، والتي يحدث لها تمثيل بالتحلل المائي لرابطة الإستر والهيدروكسلة في المواضع ٤،٢ على الشق الفينوكسي ، وكذلك أكسدة كحولات البنزيل إلى أحماض البنزويك .. والشكل (٦-١٨) يوضح مسار تمثيل الفينوثرين داخل وخارج النباتات .



شكل (٦ - ١٨) : مسار تمثيل الفينوثرين داخل وخارج النباتات .

ولقد اتضح من الدراسات المقارنة لثبات البيروثينات المخلفة شدة ثبات الفينغاليورات ، بالمقارنة بالبيروثين ، والسيرومثرين ، والدلتامثرين ، وذلك يرجع إلى قلة تطاير الفينغاليورات من على أسطح الأوراق النباتية المعاملة ، كما أنه يقاوم التحلل الضوئي بدرجة تفوق المركبات الأخرى . ويظل معظم الفينغاليورات على الصورة الأصلية بدون التحول إلى المشابهات ، كما في البيروثين ، والسيرومثرين . وهذا يرجع إلى عدم وجود الثورات الحساسة للضوء في حالة حلقة البيروبان الحلقي .

#### (د) الانهيار على سطح التربة Degradation on Soil

من المؤكد حدوث تساقط لجزيئات محلول الرش المحتوي على أحد البيروثينات المخلفة على سطح التربة خلال التطبيق ، وكذلك بعد تساقط المطر بما يحمله من ذرات الغبار العالق عليها الجيد ، وفي معظم الحالات تدمص هذه المركبات على سطح التربة ، ومن ثم تصبح ذات حساسية عالية للانهيار الضوئي وفي متناوله . ويتوقف معدل الانهيار الضوئي على عوامل متعددة ، منها نوع التربة ، كما كان مشتقاً أن يد ٢ - فينغاليورات هو الشائع ( ٣٠٪ ) ، وهو ينتج من هدرجة مجموعة السيانيد وتحولها إلى ك أن يد ٢ بمساعدة ضوء الشمس . وهذا يختلف تمامًا عما يحدث من انهيار ضوئي في الماء ، حيث كان ديكربوكسي فينغاليورات ( ٢٠٪ ) ، والمشتق المعروف PB acid ( ٤٣٪ ) ، وال CL-Vacid ( ٥٨٪ ) من أكثر المركبات تكوينًا في هذا الوسط . ويزداد معدل ارتباط البيروثينات بزيادة محتوى التربة من المواد العضوية .

#### ثامنا : تقنيات التفاعلات الضوئية للبيروثينات

#### Mechanisms of photodegradation

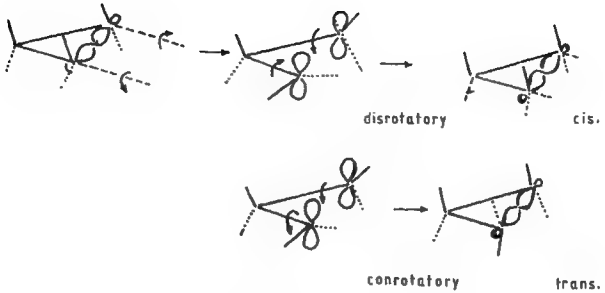
##### (أ) تكوين مشابهات سيس والترانس Cis- trans isomerization

وهذه من التفاعلات الأساسية لحلقة البيروبان . وينشط هذا التفاعل بوجود الأيزوبيوتيرفينون ، بينما يبطئ بمادة البيرويلين ، وكذلك ٣،١ - سيكلو هكساديين . ويزداد معدل التفاعل الضوئي في الماء ، ثم الإيثانول ، ثم الميثانول . ويحدث فتح لحلقة البيروبان فيما يعرف بال Disrotatory ، وتعطى المشابهات سيس وترانس إذا حدث دمج للإلكترونات ( أ ) في Disrotatory ، أو Conrotatory على التوالي . وتحدث هجرة لأحد الإلكترونات في المكون الوسيط إلى أكسجين الكربونيل ، مما يعطى الألفا - لاكتون بعد التكوين الحلقي Cyclization . وفي بعض الأحيان ينتج الوسيط مشتقات الفينيل بالانحطار . ( شكل ٦ - ١٩ ) .

##### (ب) Epimerization at the benzylic carbon تكوين المشابهات .

##### (ج) فقد الكربوكسيل الخاص برابطة الإستر .

##### (د) فقد الكربنة الخاصة برابطة الإستر .



شكل ( ٦ - ١٩ ) : تكوين المشابيت لمركب الفينغاليورات وتكوين الحلقة .

(هـ) فقد المالحوجينات بالاختزال .

(و) هناك تفاعلات أخرى ، مثل الأكسدة ، وتكوين المشتقات الأوزونية .

ولقد درست التأثيرات السامة لنواتج الانحلال الضوئي لمركب الفينغاليورات عن طريق حقن الفئران البيضاء . واتضح من النتائج أن مركبين فقط من تلك التي نتجت من الانحلال الضوئي ذات سمية تفوق المركب الأصلي ، وهما : البنزويل سيانيد ، والبنزويل سيانيد . ولم تظهر جميع المركبات الناتجة مقدرة على إحداث الطفرات ، كما في الجدول (٦-١١) .

#### Licence situation

تاسماً : موقف تداول المركبات بين الشركات

تقوم شركة Sumitomo بإنتاج مركب السوميسيدين ( Fenvalerate ) . وهذا المركب خاص بها فقط . ولقد أعطت حق التصريح بتداول المركب لشركة Shell Chemical داخل الولايات المتحدة الأمريكية ، ولشركة Chemical Shell International لبقية الدول الأمريكية ، ماعدا البرازيل والأرجنتين . وللشركة الأم حق تسويق المركب في العديد من الدول ، خاصة جنوب شرق آسيا ، وغيرها من الأسواق العالمية . أما فيما يتعلق بمركيبات NRDC ، وهي تعني National Research and development Cor-Poration ، أى المنظمة التي تعطى حق تسويق البيرثرينات التابعة لها للشركات المختلفة . وكان التصريح الأول ممنوحاً للشركات : Sumitomo, Mitchell Cotts, S.B. Penick welcome

Foundation, FMC, Roussel uclaf

ولقد قامت شركة ICI الأمريكية بشراء هذا الترخيص من شركة B.Penick ، ثم أعطت الشركتان الأولى والثانية هذا الترخيص لـ ICI وشل ، وفيما يلي المناطق المرخص فيها لكل شركة بتداول

جدول ( ٦ - ١١ ) : مقدرة نوايج الاميار الضوئي للفيناليرات على احداث الطفرات .

المركب	الجرعة النصفية القاتلة للفئران	التأثير الطفرى
Fenvalerate	أكثر من ٥٠٠	سالب
decarboxy- Fenvalerate	أكثر من ٥٠٠	سالب
P Benzyl cyanide	٢٢	سالب
P Bacid	أكثر من ٥٠٠	
P Balc	أكثر من ٥٠٠	
P Bald	أكثر من ٥٠٠	
P Benzyl cyanide	١٠٥	
d- Vacid	أكثر من ٥٠٠	

مركبات الـ NRDC :

ICI	كل العالم ماعدا اليابان
Shell	كل العالم ماعدا أمريكا واليابان
Roussel Uclaf	أمريكا اللاتينية - دول السوق الأوروبية ( ٦ دول ) - الدول الأفريقـ ( ماعدا الناطقة بالإنجليزية ) - آسيا ( ماعدا اليابان ) - أستراليا - نيوزيلندا - شرق أوروبا .
FMC	شمال ووسط وجنوب أمريكا
Sumitomo	اليابان

جدول ( ٦ - ١٢ ) يوضح إحصائية عن حجم السوق الخاص بالبيرثينات الخلقية ، بالمقارنة مع المجموعات الأخرى ( عن Wood Machenzie & Co. ١٩٨٣ ، ١٩٨٤ ، ١٩٨٥ ) .

جدول ( ٦ - ١٢ ) : إحصائية عن حجم السوق الخاص بالبيرثينات الخلقية بالمقارنة مع المجموعات الأخرى .

١٩٨٤	١٩٨٣	١٩٨٢	مجموعات المبيدات		
مليون دولار %	مليون دولار %	مليون دولار %			
٢٠,٥	٩٠٠	١٥,٦	٦٨٠	١١,٥	٥٠٠
٣٧,٥	١٦٥٠	٣٧,٦	١٦٤٠	٣٧,٩	١٦٥٠
١٠,٨	٤٧٥	١٢,٨	٥٦٠	١٤,٩	٦٥٠
٢١,٦	٩٥٠	٢٥,٢	١١٠٠	٢٦,٤	١١٥٠
٩,٦	٤٢٥	٨,٨	٣٨٠	٩,٣	٤٠٠
١٠٠,٠	٤٤٠٠	١٠٠,٠	٤٣٦٠	١٠٠,٠	٤٣٥٠

ومن هنا يتضح تعاظم الدور الذى تلعبه البيرثينات الخلقية فى مجال مكافحة الآفات ، حيث تأتى فى المرتبة الثانية بعد المبيدات القوسفورية العضوية .

والجدول ( ٦ - ١٣ ) : يوضح حجم السوق الخاص بأهم البيرثينات الخلقية ( بالطن ) .

جدول ( ٦ - ١٣ ) : حجم السوق الخاص بأهم البيرثينات الخلقية ( بالطن ) .

١٩٨٤	١٩٨٣	١٩٨٢	البيرثينات الخلقية
١٦٧٠	١٢٦٠	٨٨٩	فينفاليورات ( سوميسيلين )
٢٧٨	٢١٠	١١٥	دلتامثرين ( ديسيز )
٦٩٨	٥٢٨	٣٤٠	سيبرمثرين ( سيمبوش )
٧٩٣	٦٠٠	٦٥٠	بيرمثرين ( أمبوش )
٨٤	٦٣	٢٨	مركبات أخرى ( بيرثينات )
٣٥٢٣	٢٦٦١	٢٠٢٢	الحجم الكلى للسوق



من هذا يتضح أن مبيد الفينغاليرات من أكثر البيرثرينات المخلفة استخداماً و مكافحه الإنف سد ١٩٨٢ وحتى ١٩٨٤ . ويعتقد أن كمياته بدأت في التناقص الآن نتيجة لنقص الحكة التي تستخدمها الصين في مكافحة آفات القطن ، وعلى ذلك مركب البيرميثريس ، والسبروس ، وكأقلها مركب الدلتامثرين .

جدول (٦-١٤) يوضح التوزيع الجغرافي لاستخدام البيرثرينات المخلفة في مكافحة الآفات ( سرع  
Wood Machenzie & Co. ١٩٨٣ ، ١٩٨٤ ومارس ١٩٨٥ ) .

جدول ( ٦ - ١٤ ) : التوزيع الجغرافي لاستخدام البيرثرينات المخلفة في مكافحة الآفات

١٩٨٤		١٩٨٣		١٩٨٢		المنطقة
مليون دولار %		مليون دولار %		مليون دولار %		
١٦,٧	١٥٠	١٨,٤	١٢٥	٢٨	١٤٠	أمريكا الشمالية
١٠	٦٠	٢,٤	٥٠	٦	٣٠	أمريكا الوسطى
٨,٩	٨٠	٩,٦	٦٥	١٢	٦٠	أمريكا الجنوبية
٨,٩	٨٠	١١,٠	٧٥	١١	٥٥	عرب أوروبا
١٣,٩	١٢٥	٨,٨	٦٠	٧	٣٥	شرق أوروبا
٨,٧	٧٨	١١,٠	٧٥	١٥	٧٥	أفريقيا
٣,٩	٣٥	٤,٤	٣٠	٥	٢٥	الشرق الأوسط
٣١,١	٢٨٠	٢٧,٩	١٩٠	١٤	٧٠	الشرق الأقصى
١,٣	١٢	١,٥	١٠	٢٠	١٠	أستراليا
١٠٠	٩٠٠	١٠٠	٦٨٠	١٠٠	٥٠٠	الكمية الكلية

من هذا يتضح أن منطقة الشرق الأقصى من أكثر البلدان استخداماً للبيرثرينات المخلفة في مكافحة الآفات الحشرية ، تليها دول أمريكا الشمالية ، ثم شرق أوروبا ، بينما لا تزيد معدلات استهلاك هذه المركبات في منطقة الشرق الأوسط عن ٥٠٪ . ويلاحظ كذلك إنه - كاتجاه عام - يزداد معدل استهلاك البيرثرينات عاماً بعد آخر . وتتسوى دول أمريكا الجنوبية وغرب أوروبا وأفريقيا في معدلات الاستهلاك .



# القسم الرابع

## سمية المبيدات على الحشرات والإنسان

الفصل الأول : أهم العوائل التي تتعرض لدخول المبيدات داخل جسم الحشرات .

الفصل الثاني : بعض المعلومات الأساسية المتعلقة بسمية المبيدات على الحشرات والتدبيات .

الفصل الثالث : فارماكولوجيا الأعصاب في الحشرات .

الفصل الرابع : طرق التأثير والسمية النوعية للمبيدات .

الفصل الخامس : التأثير السمي العصبي المتأخر لبعض المبيدات الفوسفورية العضوية

الفصل السادس : التأثيرات الطفرية لمبيدات الآفات .

الفصل السابع : الاحتياطات الوقائية من خطر التسمم بالمبيدات .

الفصل الثامن : تمثيل مبيدات الآفات .



## الفصل الأول

أهم العوائق التي تعترض دخول  
المبيدات داخل جسم الحشرات

أولاً : نبذة تاريخية ، وأهم المجموعات الرئيسية .  
ثانياً : حساسية الحشرات لدخول السموم .



# الفصل الأول

## أهم العوائق التى تعترض دخول المبيدات داخل جسم الحشرات

أولاً: نبذة تاريخية ، وأهم المجموعات الرئيسية

### History and General Grouping

فى سبيل محافظة الإنسان على بيئته قام باستنباط العديد من الكيماويات المفيدة خاصة المبيدات الحشرية التى ظهرت فى التطبيق لمكافحة الآفات الضارة باستخدام المواد الموجودة فعلاً ، مثل : المركبات الزرنيخية ، والزيوت البترولية ، والمركبات النباتية ( نيكوتين — بيرثرين — روتينون ) . ومن أول المركبات العضوية المصنعة التى استخدمت بدرجة كبيرة نسبياً مركبات الداي نيترو ، والثيوسانات . ومن أول الاكتشافات التخيلية مركب الد.د.د.ت عام ١٨٧٤ فى سويسرا . ولم تعرف صفاته الإيجابية إلا عام ١٩٣٩ . ولقد أحدث هذا الكشف ثورة فى مجال الآفات ، وتلا ذلك الكشف — وبسرعة عن المبيدات الحشرية الأيدروكربونية ، مثل : الـ BHC ، والتوكسافين ، والكلوردين ، والألدرين ، والديلدرين . وفى ألمانيا الغربية قلم العالم جرهارد شرادر — وهو أحد العلماء البارزين فى الكيمياء — باكتشاف أساس المبيدات الحشرية الفوسفورية التى حققت الرقم القياسى فى العدد والاستخدام فى مجال مكافحة الآفات . ومن أشهر المركبات : الباراثيون ، والسيستوكس ، والملاثيون ، والـ EPN ، والديازينون ، والـ DDVP وغيرها . وتلى ذلك الكشف عن مجموعة الكاربامات ، وهى مشتقات للسلم الألكيلودى المشهور بالاسم الفيزوستجمين ، أو الازيرين الذى تم الكشف عنه بواسطة شركة جيغى عام ١٩٤٧ . ولقد اكتشفت البيرثرينات المصنعة فى اليابان منذ ١٩٤٩ ، حيث خلق المركب الليثرين ، وتوالى الكشف عن العديد من المركبات حتى الآن .

وجداول ( ١ - ١ ) يوضح أهم مجموعات المبيدات الحشرية والأكاروسية .

ويرى العالم اليابانى Fumio Matsumura فى كتابه بعنوان «Toxicology of Insecticides» الذى ظهرته الطبعة الأولى منه عام ١٩٧٥ أن هذا التقسيم يختلف عن التقسيمات الأخرى المعروفة للعلماء Kenage ١٩٦٣ ، و Thomson ١٩٦٤ ، و Brown ١٩٥١ ، و Metcalf ١٩٥٥ وغيرهم الذين قسموا المبيدات

جدول ( ١ - ١ ) : أهم مجموعات المبيدات الحشرية والأكاروسية .

المبيدات العضوية اخلفة	مجموعة الأيدروكربونات الكلورينية	مشتقات الـ د. د. ت — سادس كلورو البنزين — المبيدات الكلورينية الحلقية ( الدين — ديلدين )
	مجموعة الكاربامات	النافثيل — الفينيل — الحلقية غير المتائلة — الأوكسيمات
	مجموعة البيثرينات المصنعة	الفينفاييرات — السيبرمجرين — الدلتامثرين
	مجموعة الثيوسينات	
	مجموعة النيتروفينولات	
	مجموعة الفلور العضوية	الفلورأسيات
	مجموعة السلفونات — السلفيد — السلفون	
	مجموعة مواد التدخين	بروميد الميتايل
المبيدات غير العضوية اخلفة	مجموعة الزرنيخ. مجموعة الفلور مجموعة الزئبق	
المبيدات العضوية الطبيعية	المركبات ذات الأصل النباتي	النيكوتينوز — البيرثروبلز — الروتينوز
	المركبات الميكروبية	التركسينات المضادات الحيوية



إلى مجموعات على أساس التركيب الكيميائي والمسـ... سبب إنه من وجهة نظر انضيق يجب أن يدخل تحت نطاق المبيدات الحشرية والمنشطات ، والمعمقات الكيميائية ، والمهرمونات ، والمواد الطاردة واحدة . وسرد ذكر ذلك بالتفصيل فيما بعد . والتقسيم الشائع الآن مـى على أساس كيفية إحداث التأثير السام «Mode of action» . ومن أكثر الأوصاف التى يستخدمها البيولوجيون فى وصف المبيدات الحشرية أو تصنيفها ما يلى :<sup>(١)</sup> المبيدات ذات التأثير بالملامسة Contact ، وعادة تسبقها كلمة ذات التأثير الباقى «Residual» فى حالة استخدامها على الأسطح أو الحوائط التى تمشى عليها الحشرات<sup>(٢)</sup> ، المبيدات المعدية «Stomach» ، حيث تموت الحشرات بعد تناولها لأوراق النباتية المعاملة بها<sup>(٣)</sup> ، والمبيدات الجهازية «Systemic» التى تنفذ داخل الأنسجة النباتية ، وتسرى فى العصارة ، وتقتل الحشرات ذات أجزاء الفم الثاقب الماص التى تتغذى على الأجزاء التى عوملت ، أو غيرها من الأجزاء التى لم تعامل مباشرة ، ولكن وصل إليها المبيد بالسريان فى العصارة .

وفى نفس الاتجاه يفرق المشتغلون بالكيمياء الحيوية بين أنواع مختلفة من الحلل فى النظام الجوى للحشرات التى عوملت بالمبيدات ، والتى أدت إلى ظهور أعراض التسمم المختلفة ، فبعض المركبات تمنع حدوث البناء الضوئى فى النباتات ، والبعض الآخر يثبط الإنزيمات الخاصة بالفسفرة التأكسدية ، أو الإنزيمات التى تحلل الأستاييل كولين . وليست هناك حدود فاصلة محددة بين هذه التقسيمات ، فبين التأثير انلامس والجهازى تناسق فى المفهوم ، ومع هذا يثير الاصطلاح « جهازى » إلى سلوك المركب فى أنسجة النبات أو الحيوان العائل ، بينما يثير « الملامس » إلى طريقة دخول المبيد فى جسم الآفة الحشرية .

ومن هنا ظهرت مجموعة من المركبات ذات المقدرة العالية على الانتشار «Diffusion» . والاختلاف هنا ليس فى كيفية التأثير على الموضع المتخصص فى الحشرة ، ولكن فى وسيلة الانتقال من مكان المعاملة حتى الهدف . وتوصف هذه المبيدات بأنها ذات فعل بخارى «Vapouraction» وهذا الوصف مضلل ، لأن التأثير لا يحدث من وجود المبيد على الحالة الغازية ، ولكن المركب يصل من مكان المعاملة حتى الهدف فى حالة أبخرة . ولا يوجد مبيد يمكن أن يطلق عليه معدى أو ملامس إجبارى ، لأن المبيد الحشرى قد يصل للأنسجة الحساسة والحوية عن طريق جدار الجسم ، أو الرسف ، أو القناة الهضمية ، أو على صورة أبخرة خلال القصبة الهوائية . وأى هذه الطرق يلعب دوراً أكثر أهمية يتوقف على الظروف السائلة ، مثل : مكان وجود وسلوك الآفة ، ومكان وجود العائل ، وطريقة المعاملة .

ومن أكثر التقسيمات قبولاً فى حالة المبيدات الحشرية والفطرية تحت الأقسام التالية : المتطايرة Volatile ، والمواد المتخللة السطحية «Superficial» ، وكذلك « الجهازية Systemic » ، وفى حالة المبيدات الخاصة بالحشائش تقسم إلى « المبيدات الملامسة Contact » والجهازية «Systemic» .

## تقسيم المبيدات الحشرية على أساس طريقة إحداث التأثير السام Mode of action

قلم العالم « براون Brown » عام ١٩٥١ بتقسيم المبيدات الحشرية إلى خمس مجاميع تبعاً لكيفية إحداث الأثر السام ، وهي : (١) السموم الطبيعية Physical poisons التى تؤثر بطبيعتها دون أية تفاعلات كيميائية ، مثل الزيوت ، والمساحيق الحاملة (٢) ، والسموم البروتوبلازمية Protoplasmic poisons التى تعمل على بروتين الخلايا ، وتسبب ترسيبه ، مثل : أملاح المعادن الثقيلة (٣) ، والسموم التنفسية Respiratory poisons التى تؤثر على الجهاز التنفسي وإنزيمات التنفس ، مثل : غاز برومور الميثايل (٤) ، والسموم العصبية Nerve Poisons التى تؤثر على الجهاز العصبي ، مثل المبيدات الفوسفورية العضوية ، وأخيراً السموم ذات التأثيرات المتعددة . ولقد وضع العالم «Matsumura» المواد المثبطة لعمليات التمثيل والمواد النشطة عصبياً كأكبر مجموعتين فى المبيدات الحشرية الحديثة . ويجب أن يكون معلوماً أن أى مركب له أكثر من فعل أو مكان للتأثير . ومن الصعوبة بمكان تحديد الموقع الأول الذى يتأثر بالمبيد . وقد يحدث الموت لسبب آخر بخلاف التأثير على الموقع المتخصص . وعلى سبيل المثال .. فإن يرققات البعوض التى تتعرض لأى مبيد حشرى تموت بفعل نقص الأكسجين لعدم مقدرتها على الوصول لسطح الماء ، ومن ثم يصعب التنفس ، بينما الفعل الرئيسى للمبيد يكون عن طريق تثبيط نشاط إنزيم الأسيتايل كولين إستريز ، أو أى تأثيرات تعوق حركة الحشرة .. وجداول (١-٢) يتناول أحد التقسيمات المبينة على أساس طريقة التأثير السام :

### تقسيم المبيدات الحشرية على أساس طريقة دخول جسم الحشرة

قلم براون Brown (١٩٥١) بتقسيم المبيدات الحشرية تبعاً لطريقة دخولها جسم الحشرة إلى ثلاث مجاميع هي (١) : السموم المعدية Stomach Poisons التى تدخل عن طريق الفم وتؤثر على الأمعاء الوسطى للحشرة ، وهذه يمكنها التخلص من السم بعدة وسائل منها : الامتناع عن الأكل بعد تمييز وجود السم بالطعم أو الرائحة ، أو إخراج السم أو تقيؤه أو حجزه فى الغشاء المخلف للغذاء فى الأمعاء الوسطى (٢) . والسموم بالملامسة Contact poisons ، وتحدث تأثيرها السام بعد نفاذها ولكن على الصورة الغازية عن طريق الفتحات التنفسية . وقد يضيف البعض لهذا التقسيم الأيروسولات Aerosols . ولقد سبق تناول الفرق بينها وبين المدخنات ، وكذلك المبيدات الجهازية التى تسرى فى عصارة النباتات .

وهناك تقسيم على أساس التركيب الكيميائى إلى (١) : المبيدات غير العضوية (٢) . المشتقات البترولية والزيوت (٣) . المبيدات ذات الأصل النباتى (٤) . المبيدات العضوية المصنعة الكلورينية ، والفوسفورية ، والكارباماتية ، والبيرثرينات المصنعة وغيرها .

جدول ( ١ - ٢ ) : تقسيم المبيدات الحشرية على أساس طريقة التأثير السام

أمنة للمصادر	تحت المجموع	اجمعة الرئيسية
الزيت المعدنية الثقيلة - المساحيق الحاملة		• السموم الطبيعية
المعادن الثقيلة ، مثل : الزئبق والأحماض		• السموم البروتوبلازمية
ك ي د ن ، ك أ ، يد ك ب ، الروتينون ، الدايتروفينولات * مبيدات إنزيمات التأكسد منشطات البيورثرينات المتعددة * مبيدات تمثيل الكربوهيدرات فلورواسترات الصوديوم * مبيدات تمثيل الأمينات الكلوروديمينوم * الهرمونات الحشرية مشتقات هورمون الشاب		• مبيدات عمليات التمثيل * السموم التنفسية * مبيدات إنزيمات التأكسد منشطات البيورثرينات المتعددة * مبيدات تمثيل الكربوهيدرات فلورواسترات الصوديوم * مبيدات تمثيل الأمينات الكلوروديمينوم * الهرمونات الحشرية مشتقات هورمون الشاب
المبيدات الفوسفورية العضوية والكاربامات ، * التأثير على نفاذية الأيونات مشتقات الـ د.د.د.ت - البيورثرينات - سادس كلورو البنزين - المركبات الحلقية الكلورينية . * مواد تؤثر على المستقبلات مشتقات النيكوتين العصبية		• المواد ذات التأثير العصبي (ليست لها علاقة بالتمثيل) * التأثير على نفاذية الأيونات مشتقات الـ د.د.د.ت - البيورثرينات - سادس كلورو البنزين - المركبات الحلقية الكلورينية . * مواد تؤثر على المستقبلات مشتقات النيكوتين العصبية
توكسينات بكتريا الباسيلس		• السموم المعدية

## ثانياً : حساسية الحشرات لدخول السموم Susceptibility of insects to the entry of poisons

### General consideration

### اعتبارات عامة

يلزم للمبيد حتى يحدث تأثيره أن يدخل جسم الحشرة . ومن المعروف أن تركيب الحشرة العضوى والسيجي أبسط من الثدييات ، ولكن من ناحية أخرى .. فإن سطحها المعرض كبير ، بالمقارنة بالحجم ، ولهذا فإن للكويكتل دوراً هاماً للغاية ، إذ يعمل على حماية الحشرة من فقد الماء . وتمتاز الحشرات الأرضية بأن جلدتها من النوع الكاره للماء Hydrophobic ، وفي نفس الوقت محب للمواد التي تذيب في الدهون Lipophilic . وهذه الصفة الأخيرة هامة جداً من الناحية التطبيقية ، وقد استغلّت في إنتاج مبيدات حشرية قابلة للذوبان في الدهون الحيوانية ، وتعمل كسموم بالملامسة .

بالإضافة إلى جلد الحشرة هناك طرق أخرى لدخول المبيد الحشرى ، مثل : الدخول عن طريق الفم والجهاز الهضمى . وتعرض الحشرات — خاصة البققات — للموت بالمبيدات التي تعمل كسموم معدية ، وذلك بسبب شراحتها في التغذية . كما يمثل الجهاز التنفسي طريقاً آخر لدخول المبيدات خلال الثغور التنفسية المنتشرة على طول جسم الحشرة .

ومما سبق .. يمكن القول بأن انخفاض مستوى حساسية الحشرة للمبيدات لبساطة تركيبها قد يعاقلها على الجانب الآخر انخفاض درجات الحماية ضد اختراق أو دخول المبيد جسم الحشرة . وتعتبر المبيدات الحشرية مواد سامة لجميع الحيوانات العديدة الخلايا . وقد يرجع تخصصها ضد الحشرات إلى :

١ - قدرة المبيدات الحشرية على اختراق جلد الحشرة . فقد أعطى حقن الـ D.D.T. واللدندين والروتينون نفثى درجة السمية في الثدييات والحشرات على السواء .

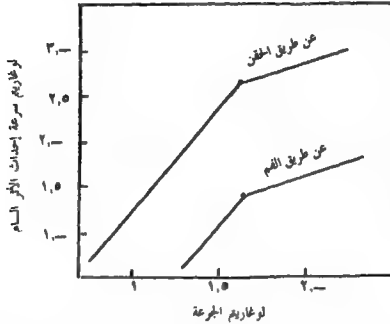
٢ - كلما قلت درجة صلاحية جلد الحشرة وازدادت درجة نفاذيتها ، زاد مستوى حساسية الحشرة للسموم بالملامسة ، مثل الروتينون .

٣ - قد تعتبر درجة نفاذية المبيد Penetrability أكثر أهمية من مستوى السمية الداخلية Intrinsic toxicity ، وذلك عند تحديد صلاحية المبيد الحشرى كسم بالملامسة .

وقد لوحظ أن مركب Paradox أظهر تأثيراً كمبيد بالملامسة أكثر منه عن طريق الحقن . كما أن الجرعة المميتة للنيكوتين في بقرقات Celerio أكبر في الحقن منها عند المعاملة بالرش . كما وجد أن بعض السموم العصية قد تصل إلى مكان التأثير ، دون الوصول إلى الدم ، محدثة تأثيرها في مستوى الجليد ، وذلك في منطقة نهايات الأعصاب الحسية المتصلة بالشعيرات الحسية وأعضاء الحس بالرسخ . وعلى العكس من ذلك .. فإن الحقن بالعديد من أدوية الأعصاب مثل الأسيتيل كولين في

الدم يؤدي إلى فشل هذه المواد في الوصول إلى مكان التأثير ، وذلك بسبب وجود الغمد النخاعي المحيط بالأعصاب لحمايتها .

وهناك حقيقة عامة تشير إلى أن السموم المعاملة بالحقن لا تكون أكثر سمية فقط ، ولكنها تكون أسرع من مثيلتها بالملامسة . كذلك فإن اختراق المبيد الحشرى خلال الجهاز العصبي يكون أسرع من دخوله عن طريق الجلد . أما السموم المعديّة ، فهي عادة تكون أبطأ في معدل دخولها من السموم الملامسة . وتصل سمية زرنیخات الصوديوم ضد يرقات دودة الحرير عن طريق الفم  $\frac{1}{4}$  سميتها عن طريق الحقن ( شكل ١-١ ) .



شكل ١-١ ، مقارنة سرعة إحداث الفعل السام لزرنیخات الرصاص ضد يرقات دودة الحرير بطريق الفم والحقن

وقد ذكر سابقاً أن المبيدات الحشرية تقسم وفقاً لطريقة دخولها جسم الحشرة إلى سموم معدية ، وسموم ملامسة ، وسموم مدخنة . وهذا التقسيم غير حقيقي ، لأن أي مبيد حشرى له أكثر من تأثير . فالتيكوتين يعتبر أساساً كمييد بالملامسة ، ولكنه يظهر تأثيراً كسم معدى وكإداة مدخنة . وفعله كمدخن لا يتم فقط عند دخوله خلال القصبة الهوائية ، ولكن أيضاً من خلال تغلّ أضرته مباشرة عن طريق الجلد . كما أن مركبات الزرنيخ والفلور تظهر تأثيراً كمييد بالملامسة ، رغم أنها تعتبر أساساً سموماً معدية . أما بالنسبة للمبيدات العضوية المصنعة ، فهي تظهر طرقاً مختلفة للدخول . وعلى سبيل المثال .. فإن مركب الكلورودان يظهر تأثيراً ساماً على جميع أنواع طرق الدخول ، بينما يظهر الـ د.د.ت. والليندين تأثيراً ساماً مع ثلاث طرق من الدخول . ويمكن ترتيب هذه المبيدات حسب درجة سميتها مع تغير طريقة الدخول كالآتي :

سموم معدية : الليندين ، الـ د. د. ت. ، ثم الكلورودان  
سموم بالملامسة : الـ د.د.ت. ، يليه الليندين ، ثم الكلورودان

سموم مدخنة : الكلوردان ، يليه اللندين ، ثم ال د . د . ت

ويحدد وضع المبيد الحشرى في هذا التقسيم خواصه الطبيعية ، فالسموم المعدة ليس لها القدرة الكافية على ذوبان الدهون Liposolubility حتى تتجح كمبيد بالملازمة ، كما أن درجة تطايرها منخفضة بحيث لا تصلح كمدخن . وتوجد المبيدات بالملازمة عادة في صورة صلبة أو سائلة تحت درجة الحرارة العادية ، إلا أنها قد تعمل كسم مدخن إذا كانت ذات ضغط بخارى عال ، مثل : النيكوتين والليندين . أما إذا كانت ذات ضغط بخارى منخفض ، فإنها تعمل كسم ذى أثر باق أو متخلف ، مثل : ال د . د . ت ، والكلوردان ، والباراثيون . ومن أمثلة المبيدات التى تتميز بعدم الثبات الكافى حتى تعطى أثراً متخلفاً وكذا عدم قابليتها للبخار حتى تعمل كمدخنات هى : البيرثريبات . ويمكن القول بصفة عامة أن السموم بالملازمة دائماً ما تظهر مستوى من السمية عن طريق المعدة إذا أتاحت لها الفرصة ، إلا فى الحالات التى يتم فيها هدم المبيد داخل القناة الهضمية ، مثل : البيرثريبات ، أو الحالات التى تفشل فى الامتصاص ، مثل الروتينون .

### Permeability of the cuticle

### نفاذية الكوتيكل

قد تنفذ المبيدات الحشرية مباشرة خلال الجليد ، دون الاعتماد على باقى الطرق الأخرى ، مثل : القصبه الهوائية ، أو القناة الهضمية . وكما سبق الإشارة .. فإن معظم المبيدات الحشرية التى تتجح كمبيدات بالملازمة لها قدرة ذوبان فى الدهون ، ولو أن بعض المواد غير القابلة للذوبان فى الدهون ، مثل : مركبات الزرنيخ والفلور تتميز بقدرتها على اختراق الجليد . وقد يرجع ذلك إلى عدم ثباتها خلال الجليد نتيجة لإفراز الرطوبة على سطح الجليد وإعادة امتصاصها ببطء داخل جسم الحشرة . وينسلح جليد الحشرة بمجموعة من الموانع أو الحواجز Barriers تقف فى طريق المبيد وتعوق تقدمه . ويعمل المبيد على كسب المعركة لصالحه بالتغلب عليها . ويمكن ترتيب هذه الحواجز على النحو التالى شكل (٢-١) .

### Hair

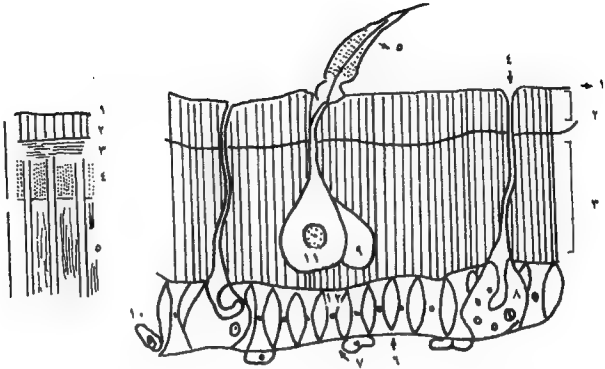
### ١ الشعر

يظهر مقاومة نسبية ضد المساحيق بالملازمة . وكلما ازدادت كثافة الشعر ، ازداد مستوى مقاومة الحشرة لسحوق المبيد . وقد وجد أن شعيرات اليرقات الأسطوانية تقاوم المبيدات بالملازمة ، مثل الروتينون .

### Wax

### ٢ الشمع

تعتبر طبقة الشمع الحاجز الثانى على جسم الحشرة . وتفرز بعض الحشرات ، مثل : المن ، والحشرات القشرية طبقة سميكة تعمل كدروع واق للحشرة من نفاذ انحاليل المائية . ومثل هذه الحشرات تحتاج لخلايل رش ذات درجة ذوبان عالية فى الزيوت ، وذات درجة بخار ولزوجة منخفضة حتى يمكن مكافحتها بنجاح



شكل ( ١ - ٢ ) قطاع لى جلد حشرة غوزجى .

- |                        |                             |                        |
|------------------------|-----------------------------|------------------------|
| ١ - طبقة فوق الجليلد   | ٧ - خلية دموية              | ١ - طبقة السميت        |
| ٢ - جليلد خارجى        | ٨ - غدة جلدية               | ٢ - طبقة الشمع         |
| ٣ - قناة لثبية         | ٩ - خلية مكونة لغشاء الشوكة | ٣ - طبقة البولى فينول  |
| ٤ - قناة الغدة الجلدية | ١٠ - خلية بحرية             | ٤ - طبقة الكيوتيكولين  |
| ٥ - شوكة               | ١١ - خلية مكونة للشوكة      | ٥ - قناة لثبية         |
| ٦ - غشاء قاعدى         | ١٢ - خلية البشرة            | ٦ - تفاصيل فوق الجليلد |

### ٣ - طبقة فوق الجليلد

#### Epicuticle

تعتبر هذه الطبقة أول الحواجز الحقيقية للمبيد في منطقة الجليلد ، ورغم صغر سمكها ، إلا أنها هامة جداً ، حيث تعمل على استبعاد الماء والمواد اذية له . Hydrophilic substances ، بينما تسمح بمرور المواد اذية للدهون Lipophilic . وعلى ذلك .. فهي لاتعتبر حاجزاً للمواد اذية للدهون ، ولكنها تعمل كإداة مستقبلية لهذه المواد . وهناك علاقة طردية بين درجة ذوبان المبيد في الدهون ومستوى سميته كمبيد بالملاصمة ، كما تعمل هذه الطبقة على منع دخول المركبات ذات القابلية للتحلل أو التفكك Highly dissociated materials بينما تسمح بمرور المواد الضعيفة أو العديمة التحلل أو التفكك . وعليه .. فإن سرعة نفاذ المبيد الحشرى داخل هذه الطبقة إنما تحكمه تركيبه الكيميائى . وقد لوحظ أن إزالة الدهون من طبقة فوق الجليلد بعملية تصين في وجود قلوى تؤدي إلى توقف القدرة الاختيارية لهذه الطبقة Selective action . ويتم نفاذ جميع المواد بسرعة واحدة . ويظهر

تأثير التصبن عند معاملة الجليد بالجير ، مما يزيد من كفاءة مسحوق فلوريد الصوديوم كمبيد بالاملاسة . وتزداد درجة نفاذية الجليد للبيرثينات عند المعاملة السطحية للحشرة بالكوروفورم أو الإثير . كما أن غمر جليد معزول في ماء مغلي يزيد فقط من قدرة نفاذية الجليد للمبيد ، ولكنه لا يوقف قدرة الجليد الاختيارية .

## Exocuticle

### ٤ - طبقة الجليد الخارجى

تعتبر ثنائى الحواجز الحقيقية . وتزداد درجة مقاومة الحشرة للمبيد الكيمائى بزيادة سمك هذه الطبقة . وقد لوحظ عمومًا أن الحشرات ذات طبقة الإسكليروتين السمكية ( مثل الحشرات الكاملة للخنفس ) تظهر مقاومة أعلى للمبيدات الملامسة أكبر من الحشرات غير المقاومة بطبقة الإسكليروتين ، مثل : المن والبرقات الأسطوانية . وينجح المبيد الكيمائى فى النفاذ خلال الغشاء بين العقل Inter-segmental membrane بعد الانسلاخ مباشرة فى حشرات الخنافس .

## Endocuticle

### ٥ - طبقة الجليد الداخلى

تمثل أهمك الحواجز وأكثرها مرونة ، وهى تعمل على حماية خلايا طبقة البشرة . ويرى البعض أنه متى وصل المبيد إلى هذه الطبقة ، فإن الحركة تنتهى لصالحه . وكلما ازداد سمك هذه الطبقة فى حوريات بقعة الرودنيس طالت المدة التى يحتاجها البيرثرين لإحداث تأثيره . ويرجع ارتفاع درجة مقاومة اليرقات الأسطوانية للمبيدات مع تقدم العمر إلى الزيادة فى سمك الكيوتيكل .

وحينما يصل المبيد الكيمائى إلى طبقة الجليد الداخلى ، فإنه قد يظهر تأثيره مباشرة على خلايا البشرة مثل مركب DNOC والبيرثينات . وقد يؤدى إلى تحطيم كرات الدم فى فراغ الجسم ، مثل مركبات الزرنيخ عند معاملة بالاملاسة ، أو قد تحمل عن طريق الدم لترسب فى جميع الأنسجة . وقد لوحظ نفاذ الـ د.د.ت المشع المعامل على ترجة الحلقة الصدرية الثالثة لثلاثة أنواع من الحشرات إلى جميع الأنسجة ، خاصة المخ . ويشبه البيرثرين مركب الـ د.د.ت غير القابل للذوبان فى الماء ، حيث إنه لا يذوب بكمية كافية لإحداث السمية فى دم الصراصير . ويتم انتقال البيرثرين خلال الأعصاب ، خاصة المحاطة بالغمد المحب للدهون ، وتظهر معها درجة توافق عالية جدًا . وعند معاملة سطح الجليد بمركب البيرثرين ، فإنها تفضل النفاذ خلال خلايا تريكوجين ( المكونة للشوكة ) Trichogen cells ذات الاتصال المباشر بنهايات الأعصاب الحسية . كما أن الـ د.د.ت له القدرة على النفاذ بنفس الطريقة ، حيث تظهر الوسادة Pulvilli الموجودة بالرسغ ، وكذا المستقبلات الحسية الكيمائية فى هذه المنطقة حساسية عالية لنفاذ الـ د.د.ت .

نقاط الضعف التى تسمح بدخول المبيد خلال الجليد

## Vulnerable points of entry through cuticle

هناك نقاط ضعف عديدة فى الحشرات تعتبر كمنافذ تسمح بدخول المبيد خلال الجليد بسهولة



أكثر من المناطق الأخرى وتتركز معظم مناطق الضعف في منطقة الرأس والصدر، ومن خلالها يمكن للمبيد أن يصل بسرعة إلى المراكز الحيوية بالجسم . وعند معاملة يرقات Tenebrio بالنيكوتين أو الكروسين تظهر الاستجابة سريعة عند ملامسة المبيد الكيميائي لقرن الاستشعار ، وكذا الجهة البطنية للحلقة الصدرية الثانية . كما لوحظت الاستجابة السريعة عند ملامسة أجزاء الفم لدهون جوز الهند . أما عند معاملة النهاية البطنية بالمركبات الثلاثة السابقة تبدو الاستجابة بطيئة جداً . كما أن معاملة الصراصير بالمركبات السابقة وعلى مناطق مختلفة من الجسم تبرز مدى الاستجابة العالية عند معاملة المنطقة البطنية للعنق . وعند معاملة اليرقات الأسطوانية بالبيرثرين بالملامسة تستجيب اليرقات بسرعة عند المعاملة على الرأس أكثر من الجزء السفلي للجسم . وقد أظهرت التجارب أن معاملة الجهة الظهرية من الجسم تسرع من إحداث الاستجابة بالمقارنة بمعاملة البلورا . كما أن السطح البطنى أكثر حساسية للمبيدات الملامسة عن السطح الظهري ، وذلك لقربه من الحبل العصبى البطنى ، حيث لا تفصله سوى خلايا البشرة والغشاء القاعدى .. وفيما على أهم نقاط الضعف في الحشرات عند المعاملة بمسوم الملامسة :

## Mouth parts

### ١ - أجزاء الفم

تعتبر أجزاء الفم ممراً لدخول البيرثرين في كثير من الحشرات ، وهى من أكثر المناطق حساسية . فالجرعة ٠,١ ميكروجرام من البيرثرين التى تسبب الموت بنسبة ٤٠٪ عند معاملة تراجات الصدر في حشرة الذباب المنزل، تحدث الموت بنسبة ١٠٠٪ عند معاملة على أجزاء فم الحشرة . كما يؤدى رش الروتينون مع غذاء يرقات دودة الحرير إلى شلل أجزاء الفم .

## Antennae

### ٢ - قرون الاستشعار

تعتبر واحدة من أسرع طرق دخول بعض المبيدات ، مثل زرنبيخت الصوديوم عند معاملة ضد الجراد . وقد وجد أن النيكوتين المعامل على قمة قرن الإستشعار لحشرة الصرصور لم يظهر فاعلية واضحة ، بينما ازداد مستوى سميته بوضوح عند معاملة على العشرين حلقة الأولى لقرن الاستشعار . ويظهر هذا المبيد كفاءة عالية عند معاملة على صولجان قرن استشعار أى دقيقات ، بينما يظهر الشلل ببطء عند معاملة على قاعدة قرن استشعار نفس الحشرة .

## Wings

### ٣ - الأجنحة

قد تظهر الأجنحة كطريق أو ممر لدخول المبيدات ، حيث تؤدى معاملة البيرثرين على قمة أجنحة النمل والدبابير وأى دقيقات إلى تتابع الأعراض العادية للتسمم ، مثل التهيج Excitation ، ثم الشلل Paralysis ، يعقبه الموت Death . ونظراً لوجود الدورة الدموية في أجنحة أى دقيقات ؛ لذا فهي تعتبر ممراً لدخول النيكوتين داخل جسم الحشرة . ولم يظهر أى تأثير سام لمبيد DNOC عند معاملة على أجنحة الجراد ، بينما لوحظ غثله لجليد أجنحة أى دقيقات . كما يمكن امتصاص أبخرة النيكوتين بكميات مميته خلال الجناح الأمامى الصلب للصرصور .

#### ٤ - الأرجل

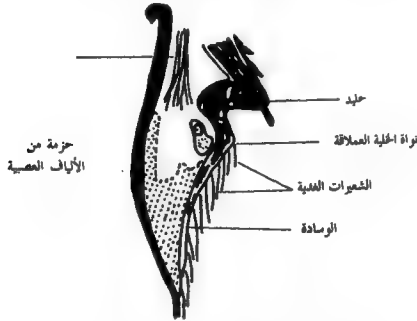
#### Legs

تعتبر أهم مناطق الضعف للمبيدات الملامسة في الجراد ، حيث وجد أن قدرة الأرجل في تخلل مييد DNOC تعادل ضعف القدرة عند المعاملة في منطقة البطن أو الرأس . ويعتبر الدور الذي يحمل أعضاء الحس في الضرر من أهم المناطق في الجسم حساسية للد.د.ت . وعلى العكس من ذلك .. لم يظهر مركب البيروثرين أى تأثير على هذه المنطقة .

#### • - الرسغ

#### Tarsus

يعتبر من أهم نقاط الضعف لمرور الد.د.ت. في حشرات : الذباب المنزلي ، والبعوض ، ونحل العسل ، حيث تغطي أعضاء الحس الكيميائية في الرسغ بطبقة رقيقة من الجليد . كما أن الوسادة Pulvilli تحتوى على خلايا غدية تفتح للخارج بواسطة شعيرات غدية Tenent hairs ، وهى تنتج إفرازات قادرة على إذابة الد.د.ت ، كما تتصل بحزمة عصبية تتصل بدورها بالرجل شكل (١-٣) . وقد وجد أن معاملة الوسادة بالبيروثرين تسبب شللاً مفاجئاً للذباب الجلوسينا ، كما أن معاملةها بالد.د.ت كافية لإحداث الشلل بعد ٢٠ ثانية ، ويعقبه الموت .



شكل ( ١ - ٣ ) : قطاع طولى في رسغ ووسادة الذباب المنزلى .

#### ٦ - الغشاء بين المفاصل

#### Inter-segmental membrane

يتم نفاذ المبيد الكيميائى خلال الجليد اليرق دون استثناء في يرقات حرشفية الأجنحة ، وذات الجناحين ، وبعض يرقات غمدية الأجنحة ، إلا أن نفاذه ينحصر في المناطق غير الإسكلروتينية

( الغشاء بين العقل ) في الحشرات الكاملة لغفدية الأجنحة ، وغازى حشفية الأجنحة ، وغمدية وغشائية الأجنحة .

#### Hair sensillae

#### ٧ - الشعيرات الحسية

تزداد درجة نفاذية الجلد للمبيد الكيميائي في المناطق التي تعمل الشعيرات الحسية . وتم النفاذية في حشرة Tenebrio عن طريق الخلايا المكونة للنتوكة Trichogen . وقد أظهرت التجارب أن الـ د.د.ت بسبب أعراض التسمم عند معاملته على الخرطوم ، وقرن الاستشعار ، ودبوس الأتزان ، وعروق الأجنحة . وهذه تعمل شعيرات حسية ، بينما يفشل المبيد في إظهار هذه الأعراض عند معاملته على تراجعات الصدر ، أو البطن ، وإسترنات البطن . وجميعها لا يعمل شعيرات حسية .

#### Ducts of dermal glands

#### ٨ - قنوات الغدد الجلدية

عند معاملة الحشرة الكاملة لبقة الرودنيس بالزيت ، فإنه يخترق قنوات الغدد الجلدية . ويتم اختراق الزيوت خلال السطح كله في الحوريات أو الحشرات الكاملة الحديثة الإنسلاخ . ويتم التأكد من ذلك بوجود قطرات الزيت في خلايا البشرة إذا كانت المعاملة بعد الإنسلاخ بيوم واحد ، بينما تظهر قطرات الزيت في الغدد الجلدية فقط إذا تمت المعاملة بعد أربعة أيام من الإنسلاخ .

#### Pore canals

#### ٩ - القنوات النفية

تفتح في ثقب على سطح الجلد ، وتساعد على زيادة قدرة الجلد في نفاذية المبيدات . وتلعب دوراً هاماً في نفاذية الزيوت خلال جلد المصاصير وبقية الرودنيس .

وفيما يلي كيفية نفاذ المبيدات الحشرية باختلاف طريقة الدخول

#### نفاذية السموم الحشرية خلال الجلد

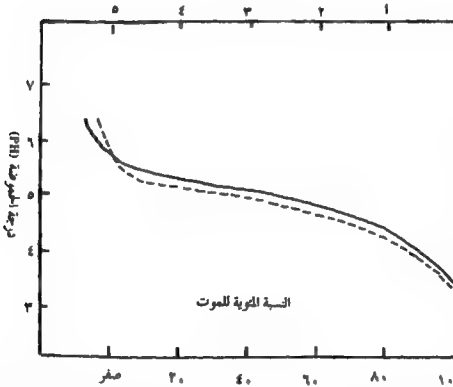
#### Penetration of the cuticle by insect poisons

يمنع جلد الحشرات نفاذ المركبات ذات القابلية العالية للتفكك أو التحلل ، بينما يسمح بمرور المركبات الضعيفة التفكك أو العديدة التفكك . وقد وجد أن جلد يرقات الحشرات المائية والأرضية في رتبة ذات الجناحين يسمح بنفاذ المركبات العديدة التحلل ، مثل : كلوريد الزئبق ، وكحول الإيثانيل ، وكذا المركبات الضعيفة التحلل ، مثل : حمض الخليك ، وأيدروكسيد الصوديوم . وتعمل عملية تصبى طبقة فوق الجلد على نفاذ جميع المركبات بسرعة وبقوة واحدة . وعلى العكس من ذلك - تعتبر طبقة فوق الجلد مستقبلية للمركبات المحبة للدهون Lipophilic ، ولا تمثل عائقاً لهذه المركبات . وتختلف السمية النسبية للمبيدات تبعاً لمدى ذوبانها في الدهون . فالبيد القادر على الذوبان في الدهون ، مثل : النيكوتين ، والبيرثينات ، والـ د.د.ت ، وحمض الأيدروسيانيك يظهر سرعة عالية كمبيد باللامسة ، بالمقارنة بالمركبات غير القادرة على الذوبان في الدهون ، مثل : مركبات الزرنيخ والفلور .

وبصرف النظر عن مدى قابلية المبيد للذوبان في الدهون ، فإن معدل دخول الجزيء ، غير القابل للتفكك يكون أسرع من المركبات المتأينة القابلة للتحلل . فقد أظهرت التجارب موت يرقات بعض الكيولكس بشكل أسرع عند معاملة يرانيخات الصوديوم في محلول درجة حموضته ٥ ( الزرنينج موحود في صورة حمض الزرنينخور ) بالمقارنة بمعاملتها بزرنيخات الصوديوم في محلول درجة حموضته ١١ ( الزرنينخات متأينة وموجودة في صورة مفككة ) . ويرجع نفاذ زرنينخات الصوديوم خلال جليد يرقات ذباب Calliphora إلى محتواها من حامض الزرنينخور غير المفكك .

وترجع حامضية مبيد DNO<sub>2</sub> إلى مجموعة الفينول ، وهو مركب عالى التفكك في الوسط المتعادل ، ولا يتحلل في درجة حموضة (٢) . وقد لوحظ أن معاملة بيض Ephesia بمبيد DNO<sub>2</sub> على درجة حموضة (٢) تؤدي إلى موت البيض المعامل ، بينما لا يؤثر المبيد على البيض إذا كانت درجة حموضته (٥) . أى أن العلاقة بين انخفاض درجة الحموضة ونسبة موت بيض Ephesia ذات ارتباط واضح . فكلما انخفضت درجة الحموضة ، ارتفعت نسبة موت البيض كما في الشكل ( ١ - ٤ ) . ومن الجدير بالذكر أن أملاح DNO<sub>2</sub> في الوسط القلوى تكون أقل تأثيراً منها في الوسط الحامضى .

معدل التحلل ( تفكك ) المركب / اسم



شكل ( ١ - ٤ ) : العلاقة بين سمية مبيد DNDC بالاملاسة ومستوى تحلله ( الخط المتصل يمثل نسبة الإبادة في بعض الافستيا ، الخط المنقطع يمثل مستوى التحلل ) .

ومن الجدير بالذكر أن عامل ذوبان المبيد في الدهون Liposolubility الذي يساعد على تخطل المبيد داخل الجليد يعمل في نفس الوقت على زيادة النشاط السطحي للجليد ، وبالتالي يرتفع مستوى المبيد باللامسة .

### نفاذية الـ د.د.ت خلال الجليد Culicular penetration of DDT

تعتبر كيفية نفاذ الـ د.د.ت خلال الجليد من العمليات المثيرة للاهتمام ، حيث يسلك هذا المبيد طريقه داخل الجليد كما لو كانت حواجز الجليد غير موجودة ، ولذا فإن الجرعة الميتة للمبيد عند معاملته كسم باللامسة نادراً ما تزيد عن مثيلتها عند معاملته بالحقن . وقد أظهر الـ د.د.ت علاقة توافق أو تجاذب مع مادة الكيتين ، حيث تدمص مادة الكيتين مبيد الـ د.د.ت Chitin adsorbable ، بالإضافة إلى قدرته على الذوبان في الدهون Liposoluble . ولجزئيات الـ د.د.ت القدرة على الهجرة خلال المسافات البينية ، ولعملية الامصاص الأولى علاقة سلبية بمعامل الحرارة Temperature coefficient .

عند تعريض يرقات بعوض الأيـدس لتركيزات منخفضة من الـ د.د.ت مع درجات حرارة ما بين ١٠ - ٣٠ م يزداد معدل الموت بانخفاض درجة الحرارة . ويظهر العكس عند معاملة الـ د.د.ت بتركيزات عالية أو بالحقن . ويرجع معامل الحرارة السلبي الناتج من معاملة التركيزات المنخفضة من الـ د.د.ت باللامسة إلى تأثير التركيزات الأولى على كيتين الجليد ، مما يؤدي إلى ادمصاص المبيد . ويتوالى نفاذية المبيد خلال الجليد والتأثير على الأنسجة يظهر دائماً المعامل الحرارى الإيجابي .

### ١ - تخطل السموم غير العضوية وغير القابلة للذوبان في الليبيدات

#### Penetration of inorganic-Lipoid insoluble poisons

أظهرت الأبحاث أن السموم غير العضوية ، مثل : مركبات الزرنيخ والفلور يمكنها أن تتخلل جليد الحشرة ، وتصل إلى التجويف الداخلي للحشرة ، مثلها مثل المبيدات العضوية القابلة للذوبان في الليبيدات ( البيرثرين ) . فقد وجد أن الصرصور عندما يجربى على مسحوق من فلوريد الصوديوم أو البوراكس ، فإن المسحوق ينتقل عن طريق الأرجل إلى الإسترناات الصدرية . وأثناء عملية التنظيف يتلع الصرصور كمية من السم عن طريق الفم ، وتموت الحشرة بعد ٢٤ ساعة . وفي حالة منع الصرصور من تعاطي السم عن طريق الفم تموت الحشرة في نفس المدة في حالة فلوريد الصوديوم ، بينما تحتاج لفترة أطول قد تصل إلى عشرة أيام عند المعاملة بالبوراكس . وبدراسة العوامل الخارجية التي تساعد على سرعة القتل وجد أن زيادة الرطوبة الجوية تسرع من القتل ، وذلك لأنها تسرع من تخطل هذه المواد داخل الجليد ، كما أن سرعة تخطل هذه المواد تزداد بزيادة درجة ذوبانها في الماء . فقد وجد أن المركبات الزرنيخية لها قابلية امتصاص الماء من الكيوتيكل ، وتزداد كمية الماء الممتص باستعمال زرنيخات الصوديوم عن فوسفيد الزنك ، وذلك لسرعة قابلية الأول للذوبان عن الثاني .

## ٢ - تأثير المساحيق الحاملة على الكيوتيكل The action of inert dusts on cuticle

إن جميع المساحيق الحاملة ( السناج - تراب القرن - تراب التربة - مساحيق الفحم الناعم - كربونات الماغنسيوم - مسحوق الألومينا ) غير فعالة عند الرطوبة النسبية ١٠٠٪ ، بينما تزداد فاعليتها بانخفاض رطوبة الجو . ويرجع تأثيرها إلى قدرتها على سحب الماء من جسم الحشرة . ويتم ذلك حسب الخواص الطبيعية للمادة المستحلبة . ففي حالة المواد الهيدروجوسكوبية مثل : الهباب ، ومسحوق الفحم الباقى تقوم بالامتصاص المباشر للماء من جسم الحشرة . أما في حالة المواد غير الهيدروجوسكوبية ، مثل : الألومينا التى تسمى بالمواد الكاشطة Abrasive dusts ، فهى تعمل على تمزيق طبقة فوق الجليد غير المنفذة للماء ، وبذلك تسمح للماء أن يفقد ويتبخر في الجو الخارجي . ولذا تتوقف كفاءة المبيد المستعمل على كفاءة المادة الحاملة للمبيد ، وهذا يتناسب طردياً مع درجة تمزيق طبقة فوق الجليد ، وكذا مقدار النقص في وزن الحشرة نتيجة فقد الماء . وتساعد عملية إزالة طبقة فوق الجليد على سرعة دخول المبيد بالملامسة إلى جسم الحشرة . فقد وجد أن المدة اللازمة لقتل بقعة الرودنيس بواسطة مسحوق الروتينون قد نقصت من ثلاثة أسابيع إلى يوم واحد إذا استعمل مسحوق الألومينا في مسح الجسم ، أو كإداة حاملة للمبيد .

## ٣ - تأثير المادة الحاملة في محلول الرش على تغلل الكيوتيكل Effect of spray carrier on cuticular penetration

كثيراً ما تعامل المبيدات على صورة معلقات مائية أو مساحيق قابلة للبلل ، وذلك بغرض تقليل الأثر الضار الجانبى للمبيد على النبات . وعموماً تكون المبيدات على هذه الصورة أقل فاعلية بالملامسة . فمثلاً .. محاليل الـ د.د.ت في البنزين أكثر سمية بحوالى ٤ - ٦ مرات بالمقارنة بمعلقاته المائية . وبما أن المبيدات العضوية - خاصة المصنعة - لا تذوب في الماء ، لذا فإنه عند عمل معلقات مائية فإننا نحتاج للمذيب الزيتي لإذابتها ، ثم لمواد مساعدة تساعد على البلل والانتشار . ونجيب معرفة تأثير المذيبات الزيتية والمواد المساعدة على تغلل المبيدات خلال الكيوتيكل .

## ١) المذيبات الزيتية Oily Solvents

تذوب المبيدات المحبة للدهون في هذه المذيبات بسهولة . وقد وجد أن هذه المذيبات تؤثر على خواص الكيوتيكل عن طريقين : الأول أن بعض المواد - مثل الكيروسين - له القدرة على تغيير تركيب الجليد ، بحيث يجعله قابلاً لنفاذ بعض المبيدات التى لا تنفذ فيه أصلاً بسرعة كافية ، حيث تنتفخ البرقة ، ثم تنفجر بعد ذلك . ومن المواد المشابهة للكيروسين في هذه الخاصية : السيكلو هسكان ، والميثيل سيكلوهكسان ، بينما لوحظ أن البنزين ، والزيلين أقل كفاءة في هذا الصدد . والثاني أن بعض المواد الحاملة ، مثل : الزيلين ، والبارافين الطبقى ، وزيت الزيتون تتميز بخاصية سحب قطرات الماء من طبقة فوق الجليد ، مما يؤدي إلى تفكك ليبيد طبقة فوق الجليد . ولذا فإن معاملة الجليد بالمواد الزيتية تزيد من قابلية المبيدات العضوية على النفاذ ، بشرط ألا تكون

سهلة التحلل أو التفكك ، فقد وجد مثلاً أن معاملة الكيوتيكل بمادة الكوروسين تساعد على تحلل المواد الآتية بسهولة : الكحوليات — الكيتونات — الأمينات — الأحماض الدهنية — الفينولات . ومن أهم العوامل التي تؤثر على سرعة تغلل الزيت خواصه الطبيعية والكيميائية . فمثلاً :

وجد أن تغلل البيثرين يكون أسرع عند إذابته في زيوت ذات درجة غليان منخفضة ودرجة لزوجة منخفضة . فزيت البيترول ذو درجة غليان ١٠٠ — ١٥٠ م لوحظ أن تغلله أسرع بمقدار ٤ مرات من زيت الكوروسين التالى له في النقولة ( درجة غليانه ٢٠٠ — ٢٥٠ م ) .

وجد أن درجة تغلل الزيوت النباتية أقل وأبطأ من الزيوت المعدنية ، ولو أنه من ناحية أخرى لوحظ أن الأحماض الدهنية عند وجودها على حالة حرة تزيد من سرعة التخلل عند إضافتها إلى الزيوت المعدنية السابقة .

## Detergents

( ب ) المواد المساعدة

لوحظ أن كثيراً من المواد المبللة Wetting agents تلعب دوراً هاماً في زيادة سرعة دخول المبيد للجسم . وعلى سبيل المثال .. فقد وجد أن Acetyl ether of Polyethylene glycol (RZZ11) عند إضافتها للروتينون تزيد من سميته بالملامسة . أيضاً فإن مبيد النيكوتين يصبح أكثر سرعة في القتل عند وجود المواد المساعدة في محاليله أكثر من وجود الماء . وقد لوحظ أن المواد المساعدة تتميز بالخواص التالية :

١ — قابلية كافية للذوبان في الليبيدات تمكنها من اختراق واستحلاب المنطقة الشمعية لطبقة فوق الجليد .

٢ — قابلية كافية للنفاذ خلال الطبقة المائية .

٣ — قابلية كافية لتخلل المنطقة الأسمتية لطبقة فوق الجليد .

٤ — تبلل الكيوتيكل واضمار السوائل عليه

## Wetting and spreading of liquid on the cuticle

من المعروف أن كيوتيكل معظم الحشرات الأرضية ليس له قابلية أو محبة للماء ، نظراً لتغطيته بالمواد الشمعية ، ولذا فإن سقوط أى محلول مائى على سطح الحشرة يؤدي إلى فشله في الانتشار على السطح نتيجة لتجنح القطرات المائية ثم انزلاقها . ويساعد على هذه الخاصية وجود الشعر والأشواك على سطح الجسم . وعموماً فإنه متى حدثت الملامسة بين سائل الماء وسطح الحشرة ، فإن درجة انتشار المحلول على سطح الحشرة تتوقف على درجة الالتصاق Degree of adhesion وهي درجة القابلية أو التوافق Molecular affinity بين جزيئات السائل وجزيئات المادة الصلبة على سطح الجليد . ويمكن قياس درجة الالتصاق بمعرفة قوة التوتر السطحي للسائل Surface tension . وهذه يمكن تقديرها من معرفة الزاوية التي تكونها قطرة السائل على سطح الجليد ، وهي ما تعرف بزاوية التماس Contact angle وهذه الزاوية تختلف باختلاف حالات البلل . ففي حالة حدوث البلل الكامل تكون زاوية التماس

صِفراً ، أى أن جزئيات السائل لها قابلية جذب لجزئيات المادة الصلبة بنفس الدرجة الموجودة بين جزئياتها نفسها . وفى حالة عدم حلول البلل تكون زاوية التماس  $١٨٠^\circ$  م ؛ أى أن جزئيات السائل لا تلتصق بالسطح الصلب ، بل تتجمع فى شكل كرة سرعان ما تنزلق من على سطح الحشرة . وفى حالة البلل المتوسط تكون زاوية التماس  $٩٠^\circ$  م ؛ أى أن جزئيات السائل لها قابلية جذب متوسطة للجسم الصلب بنفس الدرجة الموجودة بين جزئياتها نفسها . ويحير البعض أن الابتلال قد تم إذا كانت زاوية التماس أقل من  $٩٠^\circ$  م . ومن الجدير بالذكر أن أى نقص فى التوتر السطحي للسائل يعقبه نقص فى زاوية التماس ، وبالتالي زيادة فى قابلية المادة للانتشار . وأى مادة تعمل على خفض قوة التوتر السطحي للسائل تعمل فى الوقت نفسه على زيادة الابتلال وانتشار السائل على جسم الحشرة شكل ( ١ - ٥ ) .



زاوية التماس صفر° ( بلل كامل )      زاوية التماس ٩٠° ( بلل متوسط )      زاوية التماس ١٨٠° ( لا يحدث بلل )

شكل ( ١ - ٥ ) : العلاقة بين زاوية التماس ودرجة بلل محلول الرش .

من المعروف أن التوتر السطحي للماء هو ٧٦ دايـن/سم (Dyne/cm) . وهذه القوة لا تجعله قابلاً للانتشار على الطبقة الشمعية لسطح جسم الحشرة ، فى حين أن التوتر السطحي للكبروسين ٢٨ دايـن/سم ، ولذا فهو لا يجد صعوبة فى الانتشار على جلد الحشرة مثل معظم الزيوت ذات درجة اللزوجة المنخفضة . وقد أظهرت الدراسات أن إضافة بعض المواد ذات النشاط السطحي (Surface active agents (Surfactants) ، مثل الصابون — والصابونين — والستاينون وغيرها تعمل على تقليل قوة الجذب السطحي للماء بدرجة تجعله قابلاً للانتشار على سطح الحشرة ؛ أى أنها تنقص من زاوية التماس . ولاشك أن لعامل الابتلال دوراً كبيراً فى كفاءة محاليل المبيدات حيث إن كفاءة الزيوت المستعملة فى الرش لمكافحة الحشرات القشرية لا ترجع فقط إلى درجة تركيز الزيت ، بل أيضاً إلى كفاءة عامل الابتلال .

## Tracheal penetration

## النفاذية خلال الجهاز القصى

تم عمليات التنفس فى الحشرات خلال القصبات الهوائية ماعدا بعض الحالات القليلة التى يحدث التنفس فيها خلال الجلد . وتنتشر هذه القصبات خلال الجسم لتفرع إلى قصبيات Tracheoles تدخل العضلات والأعصاب . وتفتح القصبات للخارج عن طريق الثغور التنفسية التى توجد فى أزواج على كل حلقة من حلقات الجسم غالباً ، أو قد يوجد زوج واحد أو زوجان على طول جسم الحشرة فقط . وتدعم هذه الثغور بصمامات تعمل على قفل وفتح الثغور . ولا تستطيع المحاليل المائية



ومعلقات المبيدات ذات التوتر السطحي العالي أن تدخل القصبات الهوائية ، في حين أن الزيوت المعدنية والمحاليل المائية للمواد المبللة ذات التوتر السطحي المنخفض إلى حوالى نصف قدرة الماء تنجح في اختراق القصبات الهوائية ، ويرجع ذلك إلى قدرتها على الانتشار خلال جدر القصب الهوائية بنفس القوانين الطبيعية التى تحكم انتشار السوائل على سطح الجليد . وعليه .. فالسوائل التى تقل زاوية التماس فيها عن ٩٠ درجة تتمكن وحدها من تخلل الجهاز التنفسي . والجدول (١-٣) يوضح الجذب السطحي لمحاليل بعض المبيدات بالملاصمة ودرجة تخللها داخل الجهاز القصي .

جدول ( ١ - ٣ ) : العلاقة بين درجة الزوجة وتخلل المبيد داخل القصبات الهوائية .

المادة	التوتر السطحي داين /سم	النفاذ خلال القصبات الهوائية
الماء	٧٦	-
سلفات النيكوتين ( ١ % )	٥٣	-
الزيوت البترولية	٣٩	جيد
أوليات الصوديوم ( ١ % )	٢٩	جيد جداً

وقد أظهرت الدراسة أن العلاقة بين درجة الزوجة ومستوى تخلل المبيد داخل الجهاز القصي هي علاقة عكسية بمعنى أن المحاليل المائية ذات درجة الزوجة العالية ، مثل زيت الخروع ، تتخلل القصبات ببطء شديد يمكن تجاهله ، بينما الزيوت ذات درجة الزوجة المتوسطة تتخلل ببطء ، في حين أن الزيوت الخفيفة ، مثل الكيروسين ، ذات درجة الزوجة المنخفضة يمكنها التخلل بسرعة . ومن الجدير بالذكر أن نشير إلى أنه ليس من المهم سرعة تخلل السائل في القصبات الهوائية ، ولكن المهم هو بقاءه فيها . ففى بعض الحشرات وجد أن الكيروسين بينما يتميز بسرعة تخلله ، إلا أنه غالباً ما يتدفق ثانية للخارج نتيجة الحركات التنفسية ، مما يؤدي إلى فقده بالبخار . وعلى ذلك .. فالمواد ذات درجة الزوجة الأعلى من الكيروسين ، مثل زيت بذر الكتان ، وزيت بذر القطن تتميز بالقدرة الكاملة على التخلل والبقاء داخل القصبات الهوائية . وهناك بعض الزيوت ، مثل : زيت التربنتينا وجد أنها تتخلل إلى درجة ملحوظة داخل القصبات الهوائية ، ثم يقف تخللها نتيجة لدة قطر القصبات التنفسية ، حيث تتناسب سرعة التخلل طردياً مع قطر القصبات . وعموماً .. فكلما ازداد تعمق الزيت داخل القصبات ، ازدادت القوة اللازمة لتخلله .

## العوامل التي تحكم تغل المبيدات داخل الجهاز القصى

### ١ - نوع اللبد

لوحظ أن النيكوتين وغيره من المبيدات القابلة للبخر يظهر تأثيراً إبادياً سريعاً عن طريق الفتحات التنفسية عكس الديريز الذى يظهر تأثيراً أكبر- على اللبلد .

### ٢ - نوع المستحضر

تملك المبيدات الموجودة فى الحالة الغازية طريقها خلال الجهاز التنفسى بسهولة . أما الموجودة على الحالة السائلة ، فبمكنها دخوله خلال الفتحات التنفسية . وبحكم انتشارها داخل جسم الحشرة خواص السائل الطبيعية ، كالنوتر السطحى ، ودرجة اللزوجة ، كما سبقت الإشارة .

### ٣ - نوع الحشرة

وجد أن للذباب والمن حساسية خاصة لدخول المبيد عن طريق الجهاز التنفسى أكثر منه فى حالة نحل العسل الذى يملك جهاز محسن لقفل الثغور التنفسية .

### ملحوظة

تممكن بعض المبيدات الموجودة فى صورة مساحيق من الدخول للجهاز القصى فى الأجزاء اللينة من القصبات الهوائية ( مثل زرنبخت الصوديوم الذى ينجح فى الاختراق أثناء طيران الجراد ) . ومتى امتلأ الجهاز التنفسى بالمبيد ، سواء على حالة محاليل أم زيوت أم أمخنة ، فإنه قد ينتشر خلال القصبات إلى دم الحشرة ، كما يؤدى إلى ذوبان الدهن فى الأنسجة المحيطة بالجهاز التنفسى .

### دخول السموم المعدية عن طريق القناة الهضمية

#### Entry of stomach poison via alimentary canal

تعتبر المعدة الوسطى المكان الرئيسى لامتصاص المبيدات الحشرية ، كما أنها الجزء الوحيد فى القناة الهضمية غير الكيتينى . وهناك كثير من الخطوط الدفاعية للحشرة التى تعمل على إبطال مفعول السموم التى تم تناولها عن طريق الفم .. ومن أهم هذه الوسائل :

#### Avoid the Food

##### ١ - تجنب الطعام

وهو أول الخطوط الدفاعية فى الحشرة ضد السموم المعدية . ويحدث نتيجة قدرة الحشرة على اكتشاف الرائحة أو الطعم غير المستساغ . وقد وجد أن يرقات الذباب المنزلى تتجنب الطعام المسمم بالكومارين Coumarin ، فى حين أن بعض الحشرات ، مثل نحل العسل ، لا تتأثر برائحة مخلفات BHC ذات الرائحة القوية .

#### Refuse to eat

##### ٢ - رفض الطعام

ويمثل خط الدفاع الثانى ، حيث ترفض الحشرة تناول الطعام المسمم بكمية كافية . فقد لوحظ أن

يرقات Euxoa تتجنب التغذية على المجموع الحضرى المسمم بزرنيخات الصوديوم ، كما أن الجراد الرحال يرفض التغذية على الطعام المسمم بزرنيخات الصوديوم أو أخضر باريس .

### Regurgitation

٣ - الإرجاع

يتم طرد الطعام المسمم بالقيء Vomiting . ويرجع ذلك إلى منع الانقباض الطبيعي للعضلة العاصرة الأمامية في المعدة الوسطى . ويظهر ذلك في يرقات Euxoa التى تناولت الطعام المسمم بزرنيخات الصوديوم ، بينما لم يظهر هذا التأثير على يرقات *Pieris brassicae* . وتتمنع إضافة المواد المسكنة الهضمية Digestive sedatives للسموم المعدنية قىء السم أو إرجاعه . وقد وجد أن بعض مشتقات الكربونات Bismuth subcarbonate تزيد من فاعلية زرنيخات الرصاص على حشرة *Popillia* .

### Diarrhoea

٤ - الإسهال

قد يعمل على التخلص من السم بسرعة قبل أن يتم امتصاصه . وتختلف السموم المعدنية في قدرتها على إحداث الإسهال حسب قابليتها للذوبان في الماء . فأكسيد الزرنيخ وفلوريد الصوديوم أقوى من زرنيخات الرصاص ، وذلك لشدة قابليته للذوبان في الماء ، وبالتالي زيادة القدرة على الإسهال . وقد لوحظ أن تناول كمية كبيرة من الزرنيخ الذائب الذى يؤدي إلى تحلل البلازما Plasmolytic ، أو قد يؤدي إلى زيادة إفراز سوائل المعدة ، مما يسرع في التخلص من السم عن طريق الإسهال .

### Peritrophic membrane

٥ - الغشاء حول الفم

قد يمر الروتينون خلال القناة الهضمية ليرقات *Spodoptera* دون امتصاص للسم . وقد لوحظت نفس الظاهرة مع مركب Phenothiazine في الصراصير . وقد يرجع ذلك إلى أن الجزيئات الكبيرة من السم قد تبقى أو تستقر مع الغشاء حول الفم .

### Stomach that destroy toxicant

٦ - قدرة المعدة على هدم المبيد

لبعض أنواع الحشرات القدرة على هدم المبيد داخل المعدة . فقد وجد أن يرقات *Prodenia* تحلل البيرثرين في القناة الهضمية وأنسجة الجسم الأخرى بمعدلات كافية لإبطال تأثيره .

### Efficency of malpighian tubules

٧ - كفاءة أنابيب مليبيجي

قد تمثل أنابيب مليبيجي أحد العوامل ذات الكفاءة العالية في إزالة السم المتصاص ، فقد وجد أنه عند تغذية الصرصور بسم زرنيخات الصوديوم أن ١٢٪ من الزرنيخ المقدم مترسب في أنسجة الجسم قبل الموت .

### PH of stomach

٨ - درجة حموضة المعدة

لدرجة حموضة المعدة تأثير هام على معدل امتصاص السموم المعدنية غير العضوية التى تعامل عادة

في صورة غير ذائبة لمنع غسلها بفعل المطر أو الندى . ومن الضروري أن تتحول هذه السموم إلى الصورة الذائبة داخل القناة الهضمية حتى يتم امتصاصها وإحداثها للفعل السام . والزرنيوخات عبارة عن أملاح ضعيفة الحامضية . ويرجع التأثير الحمضي في القناة الهضمية إلى انطلاق أحماض الزرنيوخ . ومن المعروف أن الحمض الرئيسي في القناة الهضمية للحشرات يختلف عن الثدييات ، فهو عبارة عن حمض الفوسفوريك في الحشرات ، بينما يمثل حمض الأيدروكلوريك في الثدييات الحامض الرئيسي للمعدة . ولذا .. فإن المعاملة بزرنيوخات الرصاص تؤدي إلى تكوين فوسفات رصاص غير ذائبة ، وحامض الزرنيوخ الذائب . وعليه .. فإن درجة السمية النسبية لزرنيوخات الرصاص والكالسيوم والمغنسيوم ضد تسعة أنواع من الحشرات الآكلة للمجموع الخضري تتناسب طردياً مع المستوى الذي يتحول فيه الزرنيوخ إلى الصورة الذائبة ، والذي يتوقف على درجة حموضة القناة الهضمية . وتقل سمية الزرنيوخ الذائب حينما يكون في صورة أيونات زرنيوخ قابلة للتفكك بالمقارنة بزيادة سميته عندما يكون في صورة أحماض غير قابلة للتفكك . ويرجع ذلك إلى انخفاض الامتصاص في الحالة الأولى ، وزيادته في الحالة الثانية . وقد أظهرت التجارب أن زرنيوخات الصوديوم ، وأخضر باريس ، وفلوسليكات الصوديوم ، وفلويد الصوديوم تتميز بسمية ضعيفة لمعظم يرقات حشرية الأجنحة ، والتي تكون درجة حموضة القناة الهضمية فيها ما بين ٩,٢ — ٩,٧ وفي هذه الحالة يتوقع أن يكون الزرنيوخ في صورة أملاح قابلة للتفكك . وعلى العكس من ذلك .. ترتفع سمية هذه المركبات في الجراد الرحال الذي تصل درجة حموضة القناة الهضمية فيه إلى ٦,٨ . وفي هذه الحالة يكون الحمض الأساسي في صورة غير قابلة للتفكك .

## الفصل الثانى

بعض المعلومات الأساسية المتعلقة بسمية  
المبيدات على الحشرات والتدييات

- أولاً : مجالات علم دراسة السموم .
- ثانياً : الفعل الدأوى والسام لبعض السموم الهامة .
- ثالثاً : الفعل المتخصص للمبيدات الحشرية .
- رابعاً : أعراض التسمم بالمبيدات الحشرية .
- خامساً : كيفية إحداث القتل .
- سادساً : تتابع حدوث التسمم حتى الموت .
- سابعاً : المعلومات الكيميائية الواجب معرفتها ووضعها فى الاعتبار .
- ثامناً : ميكانيكية إحداث الأثر السام .



## الفصل الثانى

### بعض المعلومات الأساسية المتعلقة بسمية المبيدات على الحشرات والتدييات

#### أولاً : مجالات علم دراسة السموم Scope of toxicology

مما يشير الجندل فى الوقت الحالى — كما كان فى السنوات العشرين السابقة — طبيعة المشتغل بعلم السموم Toxicologist ، وهنا يرجع فى المقام الأول إلى خصوبة واتساع مجالات علم السمية ، حتى أصبح يتناول جميع المواد الكيميائية ، ولم يعد قاصراً على الأدوية فقط . ولكل وجهة نظرها فى تحديد هوية كل فرد داخل حدود هذا البحر الواسع من المعرفة . ونتيجة لهذا الوضع الغريب نجد من يطلقون على أنفسهم علماء التوكسيكولوجى فى كليات الزراعة والطب والصيدلة والطب البيطرى .. إلخ ، بصرف النظر عن المجالات الحقيقية للتخصص ، مما يؤدى لتداخل ، بل ومناقشة غير مطلوبة فى بعض الأحيان . وهناك العديد من أوجه النشاط المختلفة والمتعددة للعاملين فى مجال التوكسيكولوجى ، ولعل أبرزها ما يدخل فى نطاق الطب الحيوى Biomedical area ، والذى تتناول التأثيرات السامة للأدوية وغيرها من المواد الكيميائية ، وتحديد درجة أمان أو ضرر هذه الكيميائيات قبل السماح بتداولها فى الأسواق . علاوة على ذلك .. يختص التوكسيكولوجيون بتحديد وتعريف وتقنين الضرر النسبى لعامة الناس ، أو هؤلاء الذين يتعرضون من خلال المهنة للسموم . وهذه المسئولية تقع على عاتق القطاع الخاص والحكومى لتحديد الوسائل والضمانات الكفيلة بحماية الناس من خطورة الكيميائيات بجميع أنواعها ، بما فيها المبيدات والأدوية ، مع ضمان نقاوة الهواء والمياه ، ونظافة وخلو المواد الغذائية والأدوية وغيرها من مخلفات السموم . ومن المجالات الهامة للمستغفلين بهذا العلم قياس مدى الضرر لهذه المواد ، وكذلك كشف وتطوير السموم المتخصصة الفعل التى تقضى على الآفات المستهدفة ، دون الإضرار النسبى بالكائنات الأخرى النافعة

وتأتى على قائمة مهام التوكسيكولوجيين ، سواء العاملين في مجال البحث العلمى الأكاديمى أو في المجال التجارى أو الصناعى أو الحكومى ، القدرة على التنبؤ بما قد يحدثه المركب من أضرار على الناس ، أى أن مهام هؤلاء العلماء تتركز في القدرة على تعريف حدود الأمان للمركب الكيميائى .

### ثانيًا : الفعل الدوائى والسام لبعض السموم الهامة

لاقت دراسة الفعل السام لبعض السموم الهامة اهتمام العديد من الباحثين بدرجة كبيرة . وفى بعض الحالات تتوافر المعلومات عن مكان وكيفية إحداث الأثر السام ، وكيفية الامتصاص والتوزيع ، وكلنا إخراج هذه المواد . وهذا يرجع لأهمية وعلاقة هذه المواد بالصحة العامة ، مما أدى إلى أن نطلق عليها مركبات ذات أهمية اقتصادية .

وتتمثل أماكن دخول السم أهمية كبيرة في تحديد درجة وسعة الأثر السام ، سواء في الإنسان أو الحيوان . ومن الثابت أن السموم الهامة تحدث تأثيرها الضار بعد امتصاصها وتوزيعها في تيار الدم . وهناك بعض المركبات — وإن كانت قليلة — تحدث عيبًا ، ومن ثم يجب أن يؤخذ في الاعتبار تأثيرها عند ملامسة الجلد كمرحلة ثانية . وتحدث السموم فعلها عن طريق إحداث تغير في النشاط الفسيولوجى والبيوكيميائى للأجهزة المختلفة ، والأعضاء ، والخلايا الجسدية .

وتتأثر طريقة دخول السموم إلى الجسم لحدة كبير بطبيعة التعرض Nature of exposure ، حيث يؤدي استخدام وسائل الرش والأيروسولات في الوسط إلى زيادة الخطر الناتج عن الامتصاص خلال الجهاز التنفسي . ويتأثر الامتصاص بدرجة ملحوظة بالخواص الطبيعية للمركب نفسه . وعندما يكون طريق الدخول من خلال الجهاز الهضمي ( المعوى ) ، فإن المركبات ذات القدرة العالية على الذوبان في الماء ، مثل : الزرنيخات ، والإستركتين ، والثاليوم تصبح أكثر خطورة . ويعتمد الامتصاص عن طريق الجلد على درجة ذوبان المركب في الدهون . وتعتبر نسبة ذوبان المركب في الدهون إلى الماء Fat: water عاملاً محددًا للامتصاص في المعدة ، وكذلك الانتقال مع تيار الدم .

من أولى أساسيات علم السموم Toxicology أنه لا توجد مادة سامة بجميع التركيزات ، ولكن التسمم يحدث فقط عندما يصل التركيز للحد الحرج Critical داخل الخلايا ذات الأهمية الحيوية . وعلى أى حال .. فإن السم ذا الأهمية الاقتصادية يحدث تأثيرات ضارة بدرجة تتوقف على معدل الامتصاص ، بالمقارنة بمعدلات فقد السمية أو التخلص من السم وطرده ، وكلنا سميتة الأصلية ، وأخيرًا .. الحالة الفسيولوجية للكائن الحي .

والتسمم Poisoning قد يكون حادًا Acute ، أو متأخرًا Delayed ، أو تحت حاد Subacute ، أو مزمنًا Chronic ، وهذا يتوقف على شدة وطول فترة التعرض ، وكلنا حساسية الأنواع ، فقد تخزن



كميات من الـ D.D.T. في الجسم ، وبكمية تحدث قتلًا حادًا عندما يتعاطاها الكائن الحي ، وهذا يمثل حقيقة ما يحدث مع مركبات الرصاص وغيره من المواد الأخرى . أما المبيدات الفوسفورية العضوية والنيكوتين فتحدث أقصى تأثير ضار عندما تمتص بكميات كبيرة خلال فترة وجيزة من الامتصاص . وفي المقابل لا يحدث أى تأثير معاكس عندما تمتص بكميات قليلة خلال فترة طويلة نسبيًا . وبالإضافة إلى ذلك .. فإن مجموع الأضرار الصغيرة المتكررة قد يحدث في النهاية ضررًا خطيرًا للعضو أو الخلية الجسمية . ولقد وجد أن خلايا الجسم الأكثر تطورًا ، مثل الموجودة في الجهاز العصبي المركزي ، أو العظمى ، أو توصيلات القلب ، تكون أكثر حساسية لفعل السموم عن الخلايا الأقل تخصصًا ، مثل : خلايا العضلات ، والدهون ، والعظام . ولقد وجد مع العديد من المواد حدوث تأثير كلى ، مثل : تأخير النمو ، وتقليل النشاط الطبيعي ، وهذا التأثير قد لا يحدث عند معدلات الامتصاص التي تسبب تحلل وتحطيم جسم الأنسجة . وهذا يوضح الحاجة للدراسات التوكسيكولوجية التكميلية ، مع الأخذ في الاعتبار التغيرات التشريحية المرضية .

ولقد تأكدت مقدرة بعض الحشرات على تحمل الكميات الزائدة من مبيدات الـ D.D.T. ، وسادس كلورور البنزين ، والعديد من المواد غير العضوية ، مثل الزرنيخات ، بينما لم يثبت حدوث هذه الظاهرة بنفس الدرجة مع الحيوانات . وإذا أظهر السم تأثيرًا معنويًا ضارًا على نسيج أو عضو أو جهاز معين ، فإنه يسبب أحد التغيرات التالية : تنشيط Stimulation ، أو تدهور Depression ، أو تحلل Degeneration .

### ثالثاً : الفعل المتخصص للمبيدات الحشرية Specific action of insect poisons

واجهت محاولة ربط التأثير السام للمبيد بالفعل على مركز أو مكان معين داخل جسم الحشرة صعوبات بالغة ، لأن الفحص المستولوجي للحشرات المسممة Poisoned insects لا يعطى عن طريق دراسة الأنسجة والأعضاء المصبوغة نفس الملاحظات التي نحصل عليها من الأنسجة الحية ، ولذلك فإن التغيرات المرضية التشريحية Histopathological في بعض أعضاء جسم الحشرة قبل الموت مباشرة تشير إلى فعل ومكان التسمم الذي حدث فيه خلل وعدم انتظام في عمليات التمثيل Metabolic dearrangement .

ولقد تأكد من حدوث تغيرات هستولوجية في النسيج الطلائى المبطن للمعى الأوسط في الحشرات التي تتلوت غذاءً مسمماً بالزرنيخات ، أو الزرنيخيت ، أو الفلوريد ، أو الفلوروسليكات ، حيث إن هذه الخلايا ضرورية جدًا لعمليات الهضم والامتصاص ، مما يمكن معه القول بأن موت الحشرة في هذه الحالة هو نتيجة لتتابع تحطيم هذا النسيج . ويحدث الضرر كذلك إذا حقن الزرنيخيت في فراغ جسم الحشرة . وبالمثل تشير التغيرات في المخ أو العقد العصبية في الحشرات التي عوملت بأحد السموم العصبية ، مثل : البيرثريينات ، والثيوسينات إلى أن هذه

الأنسجة هي المكان الحقيقي لتعمل السموم True site .

ولا يمكن إثبات حدوث الفوضى في ترتيب الأنسجة أو التعطيل الفوري بعد تعاطى السم بالفحص المستورجى . ويتطلب إثباته استخدام الطرق الفسيولوجية لمعرفة أين وكيف يسلك الحيوان المسمم أو السيج الذى تأثر بالسم سلوكاً غير عادى ، كما يمكن استخدام الطرق البيوكيميائية لتوضيح درجة تأثر العمليات الحيوية الكيميائية بالسم . ويمكن إثبات التغيرات المرضية بعد حدوث التسمم مباشرة في الألياف العصبية ، والتي تؤدي إلى إفساد التركيب الدقيق للسيتوبلازم والأغلفة بالفحص تحت الضوء المستقطب Polarized light .

ومن المستحيل القول أن المركب له فعل أساسي واحد حتى يحدث التسمم ، لأن العمليات الحيوية عديدة جداً ، ويتوقف بعضها على الآخر . ويجب أن يوجه المشتغلون بالأمراض اهتمامهم — وبدقة — للتغيرات الواضحة التي تحدث في بعض الخلايا والأنسجة ، أما الفسيولوجيون ، فعليهم التركيز على ما يفسد وظائف بعض العمليات الحيوية ، كما يجب أن يتناول المشتغلون بعلوم الكيمياء الحيوية تثبيط بعض الأنظمة الإنزيمية بواسطة السموم المختلفة . وإثبات التأثير على تثبيط نشاط الإنزيمات ليس نهاية المطاف في إلقاء الضوء على فعل المبيدات . ويمكن الحصول على هذه المعلومات مع التجهيزات التي تنزع فيها الإنزيمات من الأنوية والسيتوبلازم ، أو الجدار الخلوى . لذا من الضروري أن نوجه الاهتمام لاكتشاف الموضع أو المجمع النشطة ، أو معرفة ما إذا كان هدمها أو تعطيلها يحدث التأثير .

ومن الناحية العملية ، فإن التوكسيكولوجى يتعلق ويرتبط بالمواد ذات السمية العالية ، كما يشمل على المواد التي تحدث تأثيرات سامة وضارة إذا ما استخدمت بتركيزات عالية ، مثل : كلوريد الصوديوم . وفي دراستنا هذه سنتناول المواد التي تستعمل بجرعات تتراوح بين ٠,١ — ٢٥ ملليجرام/كيلوجرام من وزن الجسم ، وهي التي تمثل لو وزعت بالتساوى ٠,١ — ٢٥ جزءاً في المليون ppm. وهذا التصور يكون صحيحاً لو كان السم ذا طبيعة متخصصة ، مما يستبعد ارتباطه بأحد مكونات الجسم الموجودة بوفرة ، أو في حالة إحدائه تحللاً في أحد مكونات الجسم الموجودة بكميات ضئيلة وضرورية لمقومات الحياة . وفي العادة فإنه مع الجرعات التي تكون كافية فقط لإحداث القتل ، فإن السم يهاجم مكوناً واحداً فقط من مكونات الجسم وأما في الجرعات العالية ، فإن السم قد يؤثر على أكثر من مكون واحد . وهنا يبرز سؤال ، وهو لماذا يملك السم هذه الخاصية ؟ وعلى سبيل المثال .. لماذا يحدث غاز الخردل ألكلة Alkylation للحمض الأميني Guanine الخاص بالأحماض النووية ، بينما تعمل المركبات الفوسفورية العضوية على فسفرة الحمض الأميني Serine لإنزيم الكولين إستريز . ويبدو التفسير في متبهى الصموية ، خاصة مع التضاعلات الهامة التي تحدث مع الجرعات العالية . وتحتوى المراجع على العديد من الأبحاث التي تناولت أثر الجرعات العالية من المبيدات الكلورينية والفوسفورية عندما وضعت مع ، أو في تجهيزات

الأنسجة . وكل هذه التأثيرات مجرد علامة على طريق الدراسة ، لدرجة أنه من الصعوبة بمكان أن نحدد أى التركيزات يكون قليلاً لدرجة لا تحدث تسمماً . وعموماً .. يجب ألا تزيد عن ١٠٠ ضعف للتركيزات السامة في الداخل in vivo ، مع افتراض حدوث توزيع متجانس داخل أعضاء الجسم . وهذا يعنى أن المركبات ذات الوزن الجزيئى ٢٥٠ ، والتي يسوى فيها LD50 ١ ملليجرام/كيلو جرام يكون الحد الأقصى للتركيزات العالية منه مسلوياً ٤ ، ملليمول ، وهذا يتطلب إثبات وجود تركيز أقل من ذلك بمقدار ١٠٠ مرة ، وكذا إثبات أن الحيوانات التي ستعامل بال LD50 ستأثر أجهزتها الداخلية إلى حد كبير . ويمكن تدعيم هذا الافتراض لو أثبتنا أن المشابهات غير السامة لهذا المركب عندما تستخدم بنفس الجرعات لا تحدث أى أثر ضار على الأجهزة التي أضربت مع المركب محل الدراسة .

#### رابعاً : أعراض التسمم بالمبيدات الحشرية Symptomatology by insecticides

يعطى تقسيم المبيدات الحشرية — تبعاً لكيفية عملها — تصوراً لا بأس به عن الأعراض المنتظر حدوثها عند التسمم بها . ومن الصعوبة محاولة معرفة المركب من أعراض التسمم ، أو حتى قصر مجموعة من الأعراض على مجموعة من المبيدات ، فقد تؤثر حالة الحشرة وطورها على الأعراض . فالريقة تختلف عن الحشرة الكاملة حتى لو تعرضنا لنفس المبيد . كما أن طريقة دخول المبيد من العوامل المحددة لأعراض التسمم ، فلا وجه لمقارنة الأعراض السريعة للمدخلات والسموم باللامسة بتلك الأعراض الناتجة عن السموم المدخلة .

ويمكن تقسيم المدخلات تبعاً للأعراض التي تحدثها :

(أ) سموم مخدرة : Narcotic poisons : مثل CCL4 ، CS2 ، HCN ، وهي تمتاز بقدرتها على الذوبان في الدهون .

(ب) سموم مهيجة : Irritant poisons : مثل الكلوروبكرين ، وبيرومور الميثايل ، وثاني أكسيد الكبريت . وتتميز بإطلاقها للأحماض داخل الأنسجة المتأثرة .

وهناك الكثير من المبيدات باللامسة ، مثل : الثيوسينات ، والبيرثرينات تحدث تأثيراً مخدراً أو صدمة عصبية للحشرة Knock down ، وتشابه الأعراض التي تلاحظ في الحشرات تحت تأثير الأنقرة المخدرة مع أعراض نقص الأكسجين Anoxia ، والتي تؤدي إلى تكتل كروماتين أنوية الخلايا العصبية للحشرات المخدرة بالزيوت أو البيرثرينات .

ومن مميزات السموم العصبية قدرتها على إظهار الأعراض في أربع مراحل هي :

(أ) المرحلة الأولى : التهيجات Excitation

(ب) المرحلة الثانية : الارتجاجات ( التشنج ) Convulsions

(ج) المرحلة الثالثة : الشلل Paralysis

(د) المرحلة الرابعة : الموت Death

وتظهر المدخنات المخدرة ثلاث مراحل من الأعراض فقط هي : التيجيات — الشلل — الموت ،  
بينما لا تظهر مرحلة الشلل مع المدخنات المهيبة . وتظهر مرحلة الشلل باستخدام السموم العصبية  
بصورة سريعة وواضحة على هيئة :

(أ) شلل ارتخائي Flaccid paralysis : أى ترتخي العضلات نتيجة الشلل ، كما في حالة الروتينون .

(ب) شلل انقباضى Tetanic paralysis : أى تنقبض العضلات في مكان العنق والفك نتيجة  
الشلل ، مثل الد.د.ت .

وهناك مقياس آخر للأعراض في السموم التنفسية ، وهو مقياس التنفس .

تأثير المبيدات الحشرية على معدل التنفس في الحشرات

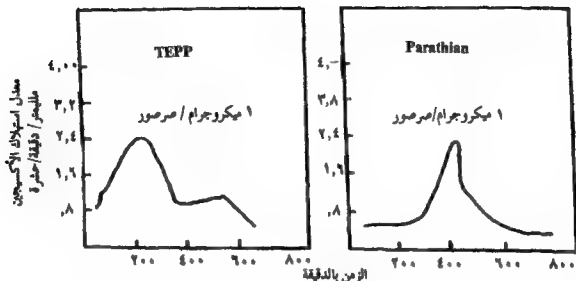
#### Effect of insecticides on respiratory rate of insects

وجد أن السموم العصبية ، مثل : الد.د.ت ، والميثوكسى كلور ، واللدندين ، و TEPP ،  
والبيرثرينات ، والنيكوتين كلها تسبب زيادة سريعة وواضحة في معدل استهلاك الأكسجين . وفي  
حالة التوكسافين ، والكلوردان ، والميتاكلور ، والألترين ، والديلدرين ، والباراثيون يلاحظ أن  
فترة الزيادة السريعة في معدل استهلاك الأكسجين تسبقها فترة محمول تستمر من ٣٠ دقيقة إلى  
٦ ساعات ، بينما يسبب سيانيد الأيلروجين والثيوسانات انخفاضاً سريعاً ومستمر في معدل  
التنفس . وفي حالة الروتينون والرانيا ، فإن هذا الانخفاض يسبقه ارتفاع فوري بسيط في معدل  
التنفس . وعندما تبدأ مرحلة الشلل ينخفض معدل استهلاك الأكسجين في جميع الحالات السابقة ،  
بينما يستمر إنتاج كأم باستمرار وبمعدل متزايد أو ثابت ، مؤدياً إلى زيادة معامل التنفس . وعند  
تحديد الجرعة السامة يجب أن يؤخذ التأثير الفوري في الاعتبار ، لذا يفضل اختيار جرعة متوسطة من  
السم شكل (٢ - ١) .

تأثير المبيدات الحشرية على حركة قلب الحشرات

#### Effect of insecticides on heart action of insects

من المحتمل أن تكون الحركة الذاتية Automatism في قلب الحشرات عضلية المنشأ Myogenic ،  
ولا يحكمها أى تأثير عصبى ، حيث إن القلب يستمر في الانقباض حتى بعد موت الحشرة ، أو بعد  
فصله من الجبل العصبى البطنى ، ومع ذلك .. فإن معدل Rate ومدى Amplitude النبض Beat يخضع  
للتحكم العصبى . ويعمل الأستاتيل كولين على تزايد نبض القلب في الصرصور ، ويظهر الشلل -  
نتيجة لاستخدام الأتروبين . وهناك نظرية تشير إلى أن الإسراع في نبض القلب يحكمه النظام



شكل ( ٢ - ١ ) : معدل إستهلاك الأكسجين في المرقور الأمريكي عند حقنه بمبيد TEPP والباراثيون .

الكولينى Cholinergic accelerator . ويتم تنبيه القلب لبداية النبض باستخدام مادة الأدرينالين . كما يتوقف القلب عن العمل بالمعاملة بمادة Ergotamine ، ولذا يقال إن عمل القلب ينظم بواسطة النظام الأدريناليني المحد للضربات القلبية Adrenergic pace maker . وقد أظهرت المبيدات الحشرية تأثيراً واسعاً على معدل ضربات القلب .. فمثلاً :

١ - يؤدي السم العصبي Anabasine إلى زيادة معدل نبض القلب في حشرة Nemasus إلى أربعة أضعافه ، هذا إذا كان الحبل العصبي للحشرة سليماً . وتنخفض هذه الزيادة أو تتعطل إذا تأثر الحبل العصبي أو تم إتلافه .

٢ - يعمل الباراثيون والنيكوتين على زيادة معدل النبض Pulsation rate في قلب حشرة Stenopelmatus المعزول ، وليس لك.د.د.ت أى تأثير على قلب هذه الحشرة .

٣ - عند معاملة السموم العصبية ، مثل : البيرثرين ، والنيكوتين على المرقور لوحظ حدوث شلل في الزوائد والأجزاء الطرفية قبل توقف القلب بفترة طويلة .

٤ - عند معاملة المذبذبات ذات الصفة التخديرية ( مثل وابع كلوريد الكربون ) على المن يحدث الشلل الكامل للجسم خلال دقيقة واحدة ، وقد يستمر نبض القلب لمدة ١٥ دقيقة بعد المعاملة . وباستخدام مواد غير مخدرة ، مثل : الفورمالدهيد ، لا يتوقف القلب عن العمل إلا بعد ساعة من حدوث الشلل . وعند معاملة يرقلت Ephesia برابع كلوريد الكربون تحدث زيادة فجائية في معدل نبض القلب ، يعقبها انخفاض في معدل النبض بصورة ثابتة .

٥ — المركبات التي تسبب انخفاض معدل التنفس ، مثل : الروتينون ، وحمض الأيدروسيانيك تسبب انخفاضاً في معدلات نبض القلب .

٦ — هناك كثير من المركبات تحدث تأثيرات أو تغيرات في معدل نبض القلب عند حقنها داخل جسم الحشرة ، حيث تسبب خللاً في التوافق الزمني لحركات الانقباض Synchronization ، أو قد تسبب انعكاسات في نبض القلب . وفي بعض الحالات قد يتوقف القلب عن النبض ، ثم يستعيد نشاطه بعد فترة قصيرة . وعموماً .. فإن التوقف الكامل لنبض القلب لا يظهر كتأثير فوري للمعاملة بالمبيدات ضد الحشرات .

٧ — أظهرت المبيدات الكلورينية والفوسفورية العضوية تأثيراً ضعيفاً على نبض القلب بالمقارنة بغيرها من المبيدات .

٨ — تعتبر مركبات الروتينون والداي نيترو من المبيدات التي تظهر تأثيراً واضحاً على قلب الحشرات السليمة ، حيث يبطئ الروتينون من نبض القلب بالتدريج . أما الداي نيترو ، فهي تبه نبض القلب أولاً ، ثم يزداد النبض بشكل غير طبيعي ، ثم يتوقف نبض القلب بشكل فجائي .

## Mode of Killing

## خامساً : كيفية إحداث القتل

من الطبيعي أن أى كائن حي يمكن أن يقتل ميكانيكياً . وجميع أنواع القتل ما هي إلا صور من الخلل ، حيث إن الكائنات الحية تتركب من نظام مدروس ومحكوم بقدره الخالق « سبحانه وتعالى » ، مما يجعل مكوناته العضوية وغير العضوية تعمل بنظام دقيق يؤدي إلى استمرار الحياة ، مثل : عمليات تخليق مصادر الطاقة ، وكذا تخليق مكونات الجسم والحركة وأجهزة التناسل . وكل هذا يتوقف على النظام المتكامل والفعل المشترك لكل هذه المكونات المنظمة . وتختلف الكائنات عن بعضها في اختلاف أماكن وسبل الخلل التي تؤدي إلى الوفاة في كل منها . فمثلاً تتمكن بعض الحشرات من الحياة حتى لو قطعت الرأس ، وكذلك تتحمل الخنثى لعدة أيام ، ولكن معظم الكائنات يحدث لها اضطراب وخلل مميت بأى من الطرق الثلاث ( الميكانيكية والطبيعية والكيميائية ) . والتفصيل الثلاثي لكيفية القتل قد يكون في بعض الأحيان عشوائياً ولكن يؤدي الفرض المطلوب لحد ما . فالقتل الميكانيكي Mechanical يعنى تحطيم الكائن كما يحدث عند قتل الذباب بالمضرب ، أو بالنار ، أو بالمهرس ، أو بالمواد الخداعية ، مثل الطعام الخداع Tangle—Food ، والبولى يوتينات ، وكذلك بالمواد الكاشطة Abrasives ، مثل : المساحيق الخاملة . أما القتل الطبيعي Physical ، فهو يعنى المواد التي تسبب القتل عن طريق تداخلها مع مكونات الجسم بطريقة طبيعية وليست كيميائية ، مثل المدخنات ، والمذيبات العضوية ، والتي يعتقد أنها تسبب القتل عن طريق

إحداثها لتحورات ضارة في النظام الدهنى الحيوى Lipid biophase ، وكذلك مشتقات السيليكا Silica aerogels التى تدمص دهون الكيوتيكال ، وتؤدى إلى إحداث الجفاف Desiccation . ومن أهم السمات المميزة للسموم الطبيعية : اعتمادها إلى حد ما على التركيب الدقيق ، ووجود درجات بسيطة من التخصص ، وتشابه أعراضها بالرغم من اختلافها في المجموعة الكيميائية ، وهى تتسلى في انخفاض الأثر السام الناتج عنها ، وكنا حدوث التأثيرات العكسية ، حيث يمكن أن يشفى الكائن الحى بعد معاناته لوقت ما .

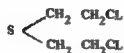
ومن أكثر المواد جذباً للاهتمام والدراسة للعديد من الكيميائيين والبيولوجيين تلك المواد التى تحدث القتل الكيميائى عن طريق تفاعلها بدرجة عالية من التخصص مع مكونات الجسم ، وهذا القسم يشمل معظم المبيدات الحشرية . وفي بعض الحالات تشتمل أهم التفاعلات الكيميائية على تكوين رابطة تعاونية ، كما في الهيدرازينات التى تتفاعل مع فيتامين ب<sub>6</sub> ( البيريدوكسال فوسفات ) لتتكون قاعدة « شف » Schiff base ، وكذا مع الكربامات التى تحدث كريمة لإنزيم الكولين إستريز . وفي بعض الحالات الأخرى قد تتكون روابط ضعيفة ، مثل الروابط الأيونية ، وروابط فاندرفالس ، أو رابطة الأيدروجين . ولكن وفقاً للتخصص الجزئى للتفاعلات السالفة الذكر يمكن أن نقسم الفعل الكيميائى بوضوح تام كما يحدث مع مثبطات الإنزيمات العكسية ، مثل : المألونات ، والمواد العضوية الأخرى.. وفي بعض الحالات يصعب تقسيم الأثر السام كما في الأيدروجينات الكلورينية التى يبدو أنها تحدث تحويرات متخصصة للمشتقات الكهربية لمكونات العصب ، والتى يحدد حدوثها على النشاط والتركيب الكيميائى للمركب نفسه .

### سادساً : تتابع حدوث التسمم حتى الموت

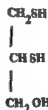
#### The causal chain leading to death

من المحتمل أن العالم الفرنسى Claude Bernard أول من أثبت أن السموم تسبب القتل عن طريق تفاعلها وتدخلها مع مكونات الجسم الحيوية لاستمرار الحياة . ففي منتصف القرن الماضى وجد هذا العالم أن النبات المسمى Curare ، والموجود بوفرة في جنوب أمريكا يحدث أثره السام عن طريق إيقاف عمل الموصلات العصبية Neuromuscular junction ، وأن أول أكسيد الكربون يتفاعل مع الدم ليوقف ويثبط قدرته على حمل الأكسجين . ومن مفهوم حدوث مجموعة من الأعراض البالغة التعقيد أصبح تفسير تداخل السم مع مكونات الجسم أمراً مقبولاً وحاسماً ، مما دعا الباحث لمحاولة الكشف عن مكان ونوع الضرر البيوكيميائى Biochemical Lesion . ولقد تم ذلك عام ١٩٣١ بواسطة العالم Rudolph Peters الذى أثبت أن غش الحمام الطائر الذى يعانى من نقص الثيامين غير قادر على أكسدة البيروفات ، لأن الإنزيم المسئول عن هذه العملية ، وهو Pyruvic-Oxidizing enzyme يحتاج للثيامين كعامل مساعد . واستمراراً لهذا المفهوم أوضح أن الضرر البيوكيميائى الذى يحدث في حالات التسمم بالمركبات الزرنيخية وبغاز الفخرذل ناتج من تفاعلها مع مجاميع الكبريت

الأيدروجينية Sulfhydryl. ومن هذا الكشف تم تجهيز مادة مضادة لهذا الفعل السام — Antidote ضد غاز الحردل . ويمثل مضاد التسمم المصدر البديل لجميع SH التي سيتفاعل معها الغاز ، كما يتضح من التركيب الكيميائي .



غاز الحردل الكبريتي



المادة المضادة للتسمم  
بغاز الحردل الكبريتي  
HAL

ولقد أحدث هذا الكشف مفاجأة كبيرة جدًا في الوسط العلمي ؛ مما دعا إلى ظهور العديد من النظريات والاكتشافات التي أدت إلى ترسيخ مفهوم أن التأثير الضار للعديد من الأدوية والفيتامينات والسموم الأخرى يرجع إلى تفاعلها مع الأنظمة الإنزيمية . والآن أصبح من الصعوبة بمكان تجاهل أماكن الضرر البيوكيميائية كثوى بدئى لاهد من معرفته . وبما يكمل الصورة ضرورة معرفة أو الكشف عن أماكن التأثير الفسيولوجية Physiological lesions . ومازالت هذه الأماكن تحتاج لمزيد من الدراسة . ومن المقترح أن تم دراسة هذه المواضع في الحالات التي تتفاعل فيها المواد السامة مع مكونات أخرى بخلاف الإنزيمات ، والتي لها علاقة بالوظائف الحيوية فيما يسمى بالنظام الخلوى المتكامل . ومن أحسن الأمثلة على ذلك : المركبات التي تؤثر على التوصيل العصبى .

ويجب أن نترك مفهوم التخدير dormitive argument ، فقد شرح العالم Moliere أسباب حدوث النوم بواسطة الأفيون opium ، وأشار إلى أن هذا النبات يحتوى على مادة التخدير الأساسية . وهناك مثال آخر .. فلقد فسر فعل الفلوروخلات القاتل على الفعران عن طريق إيقاف عمل إنزيم الـ Aconitase . كما أن المركبات الفوسفورية العضوية تقتل الحشرات عن طريق تثبيط إنزيم الكولين إستريز ، وفي بعض الحالات يصبح من الصعب محولة رسم تصور لتتابع حدوث القتل كنتيجة لتثبيط فعل هذا الإنزيم ، بالرغم من أن حلوته مؤكد . وفي الجانب المقابل يمكن تتبع خطوات تسمم العديد من الثدييات بالمركبات الفوسفورية بالترتيب حتى حدوث الوفاة ، فمثلاً يحدث أولاً تثبيط لنشاط إنزيم الكولين إستريز ، ثم تراكم المادة الأستاييل كولين ، ثم حدوث تنابع في خلل العضلات ، ثم فشل في عملية التنفس يتبعها الموت ، نظراً لنقص الأكسجين في المخ . أما في الحشرات ، فيتم تثبيط نشاط إنزيم الكولين إستريز ، يليه تجمع للأستاييل كولين . وحيث إن التنفس يحدث بالانتشار السلبى Passive diffusion ، وحيث إن الحشرات تستطيع تحمل نقص الأكسجين ، فإن باقى



السلسلة يختلف عما ورد ذكره في الثدييات ، وهذا الأمر مازال غير معروف حتى الآن . ويعتبر الأساس الوحيد الذي يمكن الاعتماد عليه لتفسير قتل الحشرات بفعل المركبات الفوسفورية العضوية من خلال تثبيطها لنشاط إنزيم الكولين إسترز هو ثبوت حدوث علاقات بين السمية وتثبيط نشاط إنزيم الكولين إسترز . وقد لاقت هذه العلاقة قبولاً من بعض العلماء ، مثل KLY ، ولكنها غير كافية في نظر أشهرهم ، وهو العالم Chadwick .

## سابعاً : المعلومات الكيميائية الواجب معرفتها ووضعها في الاعتبار

### Back ground chemistry

على المشتغل بعلم السموم في أي من مجالاته الإلمام الكافي بالعديد من المعلومات الكيميائية ، خاصة تلك التي لها علاقة بالعمليات الحيوية التي تحدث داخل وخارج جسم الكائن الحي حتى يتمكن من تفسير الظواهر التي يلاحظها . ومن أهم هذه المعلومات :

#### ١ - المعامل PKa

معظم المركبات ذات الأثر السام ذات طبيعة حامضية أو قاعدية ضعيفة ، ومن ثم فهي تتأين بشكل متتابع في المحاليل المائية . وهذا التأين يكون محكوماً بثابت التشتت أو التفرق Dissociation Constant للمركب ، وكذلك تركيز أيونات الأندروجين في المحلول والأحماض القلوية هي تلك التي تتأين بسهولة وتعطي البروتونات ، وحتى على درجات الـ pH المنخفضة ، ومن هنا تكون لها قيم pKa منخفضة ( مثل حامض الخليك الثلاثي الكلور ٠,٧ ) أما القواعد القوية ، فهي تتأين بسهولة في الوسط الحامضي العالي ، ومن ثم يكون لها pKa عال ، مثل الإيثانيل أمين (١٠,٧) .

وتأين حامض الخليك يحدث تبعاً للمعادلة التالية



وكما هو واضح ، فإن التفاعل عكسي ، ولا بد أن تنتج مكوناته ناحية الاتزان ، وهنا يحسب ka ، وهو ثابت التفرق Dissociation constant ، من المعادلة .

$$K_a = \frac{\text{تركيز } K \text{ يد } K^{-11} \times \text{تركيز يد}^{+}}{\text{تركيز } K \text{ يد } K^{-11} \text{ لا يد}}$$

وطبيعي أن الكميات النسبية لأيون الخلات وحامض الخليك تتوقف على تركيز أيونات الأندروجين ، ومن ثم يتم ضبط تركيز (يد<sup>+</sup>) مع الوسيط الكيميائي المنظم Buffer ، ويعرف الـ pKa على أنه اللوغاريتم السالب للـ ka ، حيث إن ka التي تساوي ١٠<sup>-٦</sup> تعني pKa = ٦ . وفي المقابل ، فإنه عند ضبط حموضة pH المحلول حتى pKa ، فإن تركيز الخلات يساوي تركيز حامض

الأحماض ، فمثلاً مادة الداي ميثايل أمين في الماء تسلك تبعاً للمعادلة :



وهنا يمكن تطبيق المعادلة مباشرة . وقد بدأ استخدام الاصطلاح  $pK_b$  للقواعد ، ولكن يمكن القول الآن إن  $pK_b = 14 - pK_a$  بعيداً عن مجموعة الكربوكسيل ، فإن تأثيره يقل بسرعة . وعند إضافة مجموعة ك يد واحدة ينتج حمض الكلورو برويونيك (  $pK_a ٤,١$  ) . ويؤدي إدخال مجموعتين ك يد إلى تغيير ال  $pK_a$  إلى ٤,٥ .

أما القاعدة ، فتصنّف القدرة على الارتباط بالبروتونات ، ويعني ال  $pK_a$  المنخفض في هذه الحالة قاعدة ضعيفة ، ومن ثم يبدو أن التركيز العالي من البروتونات ( حموضة منخفضة ) يكون ضرورياً قبل أن تقوم القاعدة بالارتباط بالبروتونات . وتقلل المجموع المحبة للإلكترونات القريبة من أماكن الارتباط Binding Sites من الصفات السالبة للمكان Site ، ومن ثم تضعف قدرته على الارتباط بالبروتونات ، وتضعف قاعدته .

وتبعاً لمعادلة Henderson—Hasselback ، فإنه من السهولة عندما تكون الحموضة أقل من  $pK_a$  بمقدار الوحدة ، سواء أكان مع الأحماض أم القواعد ، فإن ٩٠٪ يحدث لها تأين ، وبالعكس إذا كانت قيمة الحموضة أعلى بمقدار وحدة من ال  $pK_a$  ، فإن ١٠٪ فقط لا يحدث لها تأين . وعندما تكون أعلى بوحدين ، فإن ٩٩٪ لا تتأين .

وأهمية هذا العامل من الناحية التوكسيكولوجية تنحصر في اختلاف الصور المتأينة وغير المتأينة في درجة القطبية ، وبالتالي تختلف في درجة التخلل والتوزيع في الوسط . ومن المعروف أن درجة حموضة الوسط الفسيولوجي تكون غالباً ٧ ، وعليه .. فإن القواعد ذات  $pK_a$  أكثر من ٧ تكون معظمها في الصورة المتأينة ، وتسلك سلوكاً مختلفاً تماماً لتلك التي لها  $pK_a$  أقل من ٧ ، والتي يكون معظمها في صورة غير متأينة . ولقد ثبت أنه يمكن تغيير ال  $pK_a$  لأي مركب عن طريق عمليات إذلال كيميائي للمجموع في الجزئ .

## Acidity and basicity

### ٢ - الحموضة والقلوية

الأحماض كما هو معروف هي تلك المواد الكيميائية التي تطلق بروتونات ( مثل أيونات الخليك ، ويعني تأين ٥٠٪ من الحامض ، وهذه حالة خاصة . أما القاعدة الأكثر شهرة ، فقد تم وضعها بواسطة Henderson-Hasselback

$$pH = pK_a - \log (\text{protonated/unprotonated Form})$$

ومن مميزات استخدام الاصطلاح Protonated Form مع حامض الخليك ، والاصطلاح Unprotonated Form مع أيون الخلات أنه يمكن تطبيق هذه المعادلة مع القواعد ، علاوة على

الأيدروجين ) . وكلما زادت قوة الحامض كلما ازداد ميله لطرد البروتونات . والأحماض الضعيفة يكون لها  $pK_a$  عال ، ولابد أن يعانى الوسط من نقص فى البروتونات (  $pH$  عال ) قبل أن تتمكن هذه الأحماض من إطلاق بروتوناتها . ففى حالة حامض الخليك وحامض الكلوروأستيك نلاحظ أن الكلورين فى الحامض الأخير يجعل الأكسجين الأيدروكسيلي محباً للإلكترونات بدرجة أكبر ، نتيجة للتأثير التوصيلى ، وبالتالي يربط الأكسجين البروتونات بصورة أقل قوة ، مما يسهل انطلاقها ، ومن هنا كان الكلور أستيك أقوى من حامض الخليك .

## ثامناً : ميكانيكية إحداث الأثر السام

### Mechanisms of toxicity

يمكن القول بوجه عام أنه توجد أربعة أنواع من ميكانيكية الفعل السام . ويعتمد هذا التقسيم على كيفية إحداث السم لأثره السام :

### Reaction with enzyme

#### ١ - التفاعل مع الإنزيم

من المعروف أن تسمم أى إنزيم داخل سلسلة التمثيل الرئيسية يؤدى إلى التأثير على السلسلة كلها ، محدثاً تأثيراً ضاراً على الكائن الحى . ولقد أطلق على إيقاف نشاط أى إنزيم ضرورى اصطلاح موقع الضرر البيوكيميائى Biochemical lesion ومن أبرز الأمثلة على التأثير المميت الذى يحدث نتيجة الفعل السام على إنزيم واحد هى :

(أ) السيانيد الذى يثبط إنزيم السيوكروم أكسيدز ، مما يؤدى إلى إيقاف الأكسدة الهوائية والموت فى خلال دقائق قليلة .

(ب) مثبطات MFO التى تؤدى إلى خلل واضطراب فى عملية نقل السيالات العصبية بين نقاط الاتصال نتيجة تأثر وسيلة الانتقال Neuromuscular بين الأعصاب السمبثوية والعضلات والغدد .

(جـ) المركبات الفوسفورية العضوية أو الكاربامات التى تحدث تثبيطاً فى إنزيم الكولين إستريرز وغيره من الإسترازات العصبية ، مما يؤدى إلى خلل فى النقل خلال الشبك للسيالات فى مناطق الاتصال العصبى العضلى .

### Reaction with protein

#### ٢ - التفاعل مع البروتين

يوجد كثير من المركبات التى تؤثر على التركيب الطبيعى لبعض البروتينات ، وتؤدى إلى ظهور أعراض تسمم فى الإنسان وغيره من الثدييات والدجاج . ولقد أدت معاملة الفئران بمادة الـ B-APN (B-Amino propionitrile) إلى زيادة معدل ذوبان الكولاجين ، مما يعكس أثره على زيادة

معدل خروج الهيدروكسي برولين في البول ، ثم يعود معدله للمستوى الطبيعي عند إيقاف المعاملة بال-B-APN . والنتيجة ظهور أعراض معقدة تشمل شلل العمود الفقري بعد إحداث ضرر في الأنسجة الهيكلية والضمامة ، وهو ما يطلق عليه Osteoarthryism ولقد ثبت وجود ثلاث نقط تعتبر كأهداف يعمل عليها مثل هذه المركبات B-APN وغيره من Lathyrogens على البروتينات ، وهي إيقاف أو تعطيل جميع الألكهيد ، وإحداث خلل واضطرابي في الارتباطات ، ومنع تكوين الروابط الألكهيدية العابرة .

## Cell injury

## ٣ - تخطيط وإتلاف الخلايا

تسبب معظم المبيدات الحشرية غير العضوية تلفاً للخلايا عندما تنفذ داخل الخلايا الحية . فمادة ال-Beryllium عندما تنفذ في النسيج الحى تسبب تأثيرات ضارة بالغة وخطيرة .

## Lethal Synthesis

## ٤ - تخليق مواد مميتة

على سبيل المثال .. فإن المادة المضادة لعملية التمثيل التابعة لـ Nicotine amide ، وهى 6-AN (Amino nictionamide) لها خصائص وصفات سامة . وتعتبر الأعراض الناقمة عنها ملفقة للنظر ، حيث تتميز بتأثير متأخر وغير عكسي في الحيوانات التي تقاوم التسمم الحاد . ويظهر التأثير الرئيسى على هيئة شلل تشنجي Spastic paralysis الذى يؤثر مباشرة على الطرف الخلفى . ويبدأ تأثير 6-AN مع بداية تخليق النيوكليوتيدات التى تحتوى 6-AN في الأعضاء المختلفة . ولقد اتضح أن النيكوتين أميد وغيره من المركبات القريبة منه في التركيب ، مثل 3-actyl pyridine ، هى المسببة لهذا التسمم ، وكذلك يتحول 6-AN في الداخل إلى الأدينوسين داي فوسفات ريزور .

## الفصل الثالث

فارماكولوجيا الأعصاب في الحشرات

أولاً : التوصيل العصبي .

ثانياً : النقل الإحصالي .

ثالثاً : أنواع الإستريزات .

رابعاً : أثر المبيدات الحشرية على النظم الحيوية في العصب .



## الفصل الثالث

### فارماكولوجيا الأعصاب في الحشرات

#### Pharmacology of insect nerves

تحدث معظم المبيدات الحشرية تأثيرها القاتل للحشرات من خلال الجهاز العصبي ، ويرجع ذلك إلى حساسيته الفائقة ، كما أن الضرر الذي يحدث للجهاز العصبي لا يمكن إصلاحه Irreversible damage أو تعاقبه ، فهو لا يتحمل أى خلل مهما كان ضئيلاً . ويمكن القول إن المبيدات السامة التي تهاجم أهدافاً أخرى غير الجهاز العصبي يكون تأثيرها غالباً عليه ، مثل سموم القلب Atropine ، وكذا السموم التي تثبط قدرة الدم على حمل الأكسجين ، مثل  $CO_2$  ، حيث إنها تمنع وصول الأكسجين بكميات كافية للمخ ، الأمر الذي يؤدي إلى حدوث أضرار بالغة للمخ تؤدي إلى الوفاة نتيجة توقف الجهاز العصبي عن العمل . وقد وجد أن النيكوتين والأيزرين والهيلوكرين تحدث تأثيراً تنبيهاً في أعصاب العرصور . وعند رفع تركيز كل من النيكوتين والأيزرين يوقف هذا التأثير . ويعمل الأتروپين على منع التأثير التنبيهي لمادة الهيلوكرين في أعصاب الحشرات ، كما يظهر نفس التأثير على الأعصاب ذات النظام الكولينى بالجهاز العصبي الباراسمبثوى في الفقاريات . وعلى العكس من ذلك .. فإن مادة الأستركين تعمل على تنبيه الجهاز العصبي المركزى في الفقاريات ، بينما تخفف هذا التنبيه في أعصاب الحشرات ، حيث لوحظ أن حقن رأس mantis بهذه المادة يسبب شللاً في زوائد الرأس ، كما يؤدي إلى فقد العضلات لشكلها المميز . كما لوحظ أن مواد الأدرينالين ، والمستامين ، والكورير التي ليس لها تأثير على الأعصاب في الحشرات عند معاملة بمجموعات صغيرة تظهر تأثيرات واضحة على أعصاب الفقاريات . أما التركيزات العالية من الأدرينالين ، والإستركين ، واليكروتوكسين ، والكامفور ، فهي تحدث تأثيراً مهيئاً على حشرات Automeris ، و Melanopus .

ونظراً لأهمية هذا الموضوع سوف تعرض للتوصيل العصبي في الحشرات مقارنة بالفقاريات ، حتى يمكن تفهم دور المبيدات الحشرية في التأثير على التوصيل العصبي :

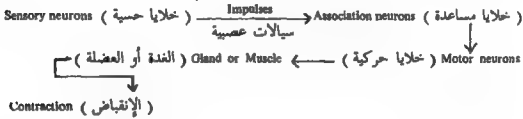
#### Nerve Conduction

#### أولاً : التوصيل العصبي

تحدث المبيدات الحشرية ، خاصة الفوسفورية العضوية والكاربامات ، فعلها البيولوجي في

مفصليات الأرجل ، ومنها الحشرات ، وفي الفقاريات عن طريق مهاجمتها لنظام النقل العصبي System of neural transmission ، وهي بذلك تتداخل وتعرق عمل النظام الحيوى المستهدف . وتؤدى هذه العملية فى النهاية إلى موت الحشرة أو الحيوان . وقبل أن نستطرد فى الحديث عن طريق فعل هذه المبيدات يلزم أن نتعرض لبعض المعلومات الأساسية فى مجال الأعصاب .

يتكون الجهاز العصبي فى الثدييات من الجهاز العصبي المركزى ( الحبل الشوكى — المخ ) والجهاز العصبي الطرفى الذى يشمل الجهاز العصبي الجسمى ( أعصاب جسمية وأعصاب جسمية حركية ) والجهاز العصبي الذاتي ( ويشمل الأعصاب السمبثولية والباراسمبثولية ) . أما الجهاز العصبي فى الحشرات ، فهو يتكون من مجموع العقد العصبية الصدرية والبطنية ، بالإضافة إلى المخ والعقدة تحت المربية . كما يتكون الجهاز العصبي الطرفى فى الحشرات من الأعصاب الحسية التى تعمل على نقل السيالات العصبية Nerve impulses إلى الأعصاب الحركية ، والتى تقوم بدورها فى نقل الأوامر أو الاستجابات Responses إلى الغدد والمضلات ، والتى تحدث الانقباض Contraction نتيجة لاستقبالها لهذه الاستجابات .



## Energy of Conduction

## طاقة التوصيل العصبي

هى عبارة عن الطاقة اللازمة لبقاء الغشاء العصبي فى حالة استقطاب Polarization . ويتم التوصيل العصبي أو نقل السيالات العصبية بطريقتين مختلفتان باختلاف المكان الذى تسرى فيه السيالات العصبية :

### Axonic transmission

( أ ) نقل محورى

وهو نقل كهربائى Electric transmission ، وفيه تنتقل السيالات العصبية عن طريق المحاور العصبية Axons إلى نقطة الالتقاء مع خلية عصبية أخرى ، أو مع العضلات ، أو الغدد .

### Synaptic transmission

( ب ) نقل الصالى

وهو نقل كيميائى Chemical transmission وفيه تنتقل السيالات العصبية فى مراكز الشبك العصبية Synapses عن طريق نواقل كيميائية . ويعتبر الأستيل كولين Acetyl Choline ، والنورأدرينالين Nor-adrenaline هى النواقل الكيميائية الأساسية المسؤولة عن النقل العصبي داخل مراكز الاشتباك



العصبى ، وهى تعمل على تعظيم أو زيادة التأثير الكهربى فى الأعصاب أو الألياف العصبية المجاورة .

تعتبر الخلية العصبية Neuron هى وحدة التركيب فى الجهاز العصبى ، وهى عبارة عن جسم الخلية الذى يحتوى على النواه . وتخرج من جسم الخلية زوائد أو تفرعات شجرية Dendrites ، ويطول أحد هذه التفرعات الشجرية مكوناً المحور Axon ، وهو المسئول عن نقل السيل العصبى من جسم الخلية إلى الخلايا العصبية الأخرى ، أو إلى المستقبلات العصبية Nerve receptors . وفى العادة تتصلب الخلية العصبية مع خلية عصبية أخرى ، أو العضلات ، أو الغدد عن طريق الشبك العصبية Synapses ، وهى عبارة عن تفرعات أو زوائد عصبية توجد فى نهاية المحور العصبى .

### ٩ - انتقال السيالات العصبية المحورى Axonic transmission of impulses

قبل أن نوضح كيفية انتقال السيالات العصبية على طول المحور العصبى ، أو عبر مركز الاشتباك العصبى يلزم أن نفرس بعض المفاهيم الفسيولوجية ، وهى :

#### Membrane Potential

( أ ) الجهد الغشائى

تختلف التركيزات الأيونية بالمحور العصبى عن مثلثتها فى السوائل الموجودة خارج الخلايا والقريبة من المحور العصبى . وعموماً .. فإن الغشاء البلازمى يسمح كلية بنفاذ السوائل وبصورة حرة . يضح أيون الصوديوم من داخل المحور إلى خارجه بنشاط عال ، بحيث يكون تركيز الصوديوم داخل المحور أقل كثيراً من تركيزه خارج المحور . وهذه الحركة فى النشاط الأيونى للصوديوم مرتبطة بمركبة البوتاسيوم داخل المحور . وتتأثر الحركة الأيونية بالكثير من الأيونات المضوية غير القابلة للانتشار بالمحور . وبمجم هذه العملية أو الحركة الأيونية « اتزان دونان Donnan equilibrium » ، حيث يوجد تركيز عال من أيونات البوتاسيوم داخل المحور ، وتركيز عال من أيونات الكلوريد خارج المحور . ونتيجة للإتزان يصبح الجزء الداخلى للمحور ذا شحنات سالبة ، بالمقارنة بالجزء الخارجى للمحور العصبى . وينشأ الجهد Potential بهذه الطريقة ، والذى يعرف بالجهد الغشائى Membrane potential . ويبلغ الجهد الغشائى للمحاور العصبية حوالى ٧٠ مللى فولت . وقد يطلق على الجهد الغشائى أحياناً اصطلاح الجهد السالب Resting potential ، أو جهد السكون .

#### Action potential

( ب ) الجهد الموجب ( جهد العمل )

يتميز الجهد الموجب عن الجهد المتجدد Generator potential فى أن الأول ثابت فى قوته أو مداه Amplitude . أما الثانى ، فهو يختلف فى قوته . وينشأ الجهد الموجب على غشاء المحور غير المستقطب Depolarization مصحوباً بتغير فى درجة النفاذية . وحينما يبدأ السيل العصبى ينتج تغير فى النفاذية بواسطة الجهد المتجدد ، ولكن حينما يمر السيل العصبى على طول المحور ، فإن التغير يتجدد ذاتياً .

والتغير الأول فى درجة النفاذية يكون صغيراً وواضحاً ، وهى عبارة عن زيادة السماح للصوديوم بالنفاذ كنتيجة لسريان أيونات الصوديوم فى المحور فى مستوى أقل من التركيز . وهذه تؤدى إلى سرعة تحول

الشحنات إلى موجة داخل الغشاء . ويصل الجهد إلى حوالي ٨٠ — ١٠٠ مللي فولت معطياً حالة المظهر المرتفع للجهد *Rising phase of action potential* . بينما تكون المنطقة المجاورة في المحور ذات شحنة سالبة . واستمرار السريان العصبي إلى المنطقة المحدودة المجاورة من نقطة عدم الاستقطاب *Depolarization* داخل المحور يؤدي إلى حدوث تبادل الشحنات . وحينما يصل هذا التيار إلى منطقة بها جهد سالب ، فإنه ينتج حالة ضعيفة من عدم الاستقطاب تصل قوة الجهد بها إلى حوالي ٢٠ مللي فولت ، ويؤدي ذلك إلى ارتفاع درجة نفاذية الصوديوم ، وتصبح الشحنات داخل محور الليفة العصبية موجبة ، ويزيد ذلك من نفاذية أيونات الصوديوم . وبهذه الطريقة .. فإن موجة زيادة النفاذية ، وبالتالي مستوى سريان السيل العصبي ، تتقوى باستمرار على طول الليفة العصبية دون انخفاض .

تتميز فترة نفاذية الصوديوم بقصرها وتبعتها فترة زيادة نفاذية البوتاسيوم كنتيجة لسريان البوتاسيوم خارج الليفة العصبية ، والتي تصبح مرة ثانية ذات شحنة سالبة داخل المحور العصبي . ويطلق على هذا مظهر الانخفاض للجهد الموجب *Falling phase of action potential* . وعليه .. فإن الفترة الكلية لمدى الجهد الموجب صغيرة جداً ولا تتجاوز ١ — ٢ مللي/ثانية .

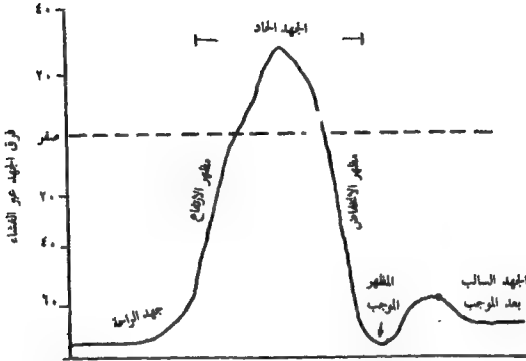
بعد عودة الجهد إلى مستوى الراحة أو السكون فإنه ينخفض قليلاً ، وذلك للنفاذية العالية للبوتاسيوم . ويعرف ذلك بالمظهر الموجب *Positive phase* . وبعد ذلك تتجه حركة الجهد للارتفاع قليلاً عن المستوى العادي . ويعرف هذا المظهر بالجهد السالب بعد الموجب *Negative after potential* . كنتيجة لاستمرار انطلاق أيونات البوتاسيوم في مرحلة مظهر الانخفاض للجهد الموجب تتراكم هذه الأيونات خارج غشاء المحور العصبي ، وبالتالي تقل إمكانية حركة البوتاسيوم للخارج نتيجة زيادة التركيز . ويستمر ( الجهد السالب بعد الموجب ) لفترة زمنية محدودة ، ثم يعود الجهد الفشائي في النهاية إلى حالته العادية . وفي الحشرات يقل ( الجهد السالب بعد الموجب ) في زمنه عن الفقاريات . وقد يرجع ذلك إلى أن الأوعية أو المحافظ الموجودة بين انغمادات العصب تعطي إمكانية أو مساحة أكبر لانتشار البوتاسيوم بسرعة شكل (٣-١) .

بعد نمو الجهد الموجب ، فإن التركيب الأيوني للمحور العصبي يتغير أو يعكس ، حيث يزداد تركيز الصوديوم ، وينخفض تركيز البوتاسيوم . وإذا استمر عمل المحور العصبي لفترة طويلة ، فإنه يلزم أن تتم عملية أخرى بغرض استعادة حيوية الغشاء العصبي ، بحيث يعود التركيز الأيوني إلى معدله الطبيعي . وهذه تأتي عن طريق مضخة الصوديوم التي تدفع أيونات الصوديوم باستمرار . ومن المحتمل أن يكون ذلك بالتبادل مع أيونات البوتاسيوم .

( جـ ) انتقال السائل العصبي على طريق المحور

### Transmission of impulses along the axon

يغلف الحبل العصبي أو المحاور العصبية غلاف ذو طبيعة دهنية أو ليبيوبروتينية ، كما أن السوائل داخل وخارج المحاور العصبية تعطي تركيزاً متساوياً *Isotonic* ، ومع ذلك تختلف



شكل ( ٣ - ١ ) : التغيرات في فرق الجهد عبر غشاء البلازما غور العصب والذي يحدث خلال مرور النبضة أو السعال العصبي .

المكونات الكيميائية داخل العصب وخارجه ، وليس أدل على ذلك من أن غمس الكترود Electrode في عصب لا يعمل ، أو في حالة راحة ، ثم قياس الجهد الداخلى للعصب بنقطة خارج المحور العصبي يظهر أن الشحنات الكهربائية داخل العصب أكثر سالبة من خارجه ، مما يدل على أن العصب في حالة استقطاب Polarization . وفي هذه الحالة تكون الخلية العصبية غير قابلة للنفاذ الأيونى . ويقدر فرق الجهد السالب بحوالى ٧٠ مللى فولت . ويرجع الجهد السالب إلى وجود تركيز أيونات البوتاسيوم ( $K^+$ ) داخل العصب أعلى من التركيز خارج العصب ، وفي نفس الوقت توجد أيونات الصوديوم ( $Na^+$ ) خارج العصب أكثر من أيونات الصوديوم داخله . ويشير إلى هذا الوضع بحالة الراحة أو الحمول أو السكون .

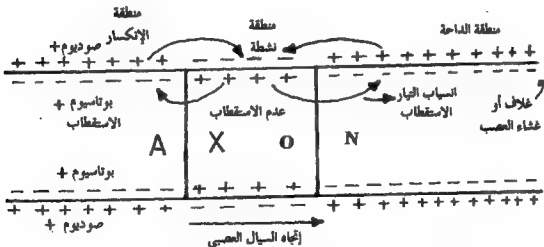
### ملحوظة

تضاد أيونات الكالسيوم  $Ca^{++}$  أيونات البوتاسيوم  $K^+$  ، ولذا فإن إضافة أيونات الكالسيوم إلى أعصاب سمكة جراد البحر تسلى فعل إزالة أيونات البوتاسيوم . وعموماً .. فإن أيونات الكالسيوم أو المغنسيوم تقلل من نفاذية الغشاء الخلوى ، بينما تزيد أيونات الصوديوم أو البوتاسيوم من مستوى نفاذيتها . وقد يرجع السبب في ذلك إلى أن الزيادة في تركيز أيونات الكالسيوم تزيد من صلابة ونجمد السيترولازم Stiffening .

(د) ماذا يحدث عند إثارة العصب أو عمل صدمة عصبية ؟

نحدث حالة عدم الاستقطاب Depolarization كنتيجة لتثبيط العصب ، أى تفقد الخلية العصبية محولها أو راحتها ، وتصبح فى حالة نشطة . وعند حدوث الإثارة أو التثبيط فى أى نقطة على طول المحور العصبى يحدث تغير مفاجئ فى الجهد ، بحيث يصبح الجهد الخارجى أكثر سالبية من الداخلى ، ويعود الجهد إلى وضعه الطبيعى بعد مرور النبضة العصبية من المنطقة المثارة إلى المنطقة المجاورة . ويمكن القول إن حدوث الإثارة يؤدى إلى تبادل الشحنات فى منطقة الإثارة ، بينما تكون المنطقة قبل أو بعد المثارة فى حالة الاستقطاب . ويأتى التغير فى الشحنات إلى التبادل الأيونى ، بحيث تصبح منطقة الإثارة منفذة للأيونات ، بينما تكون المنطقة قبل أو بعد المثارة غير منفذة كنتيجة لاستقطابها . ويحدث تحرك انعكاس الاستقطاب من منطقة إلى أخرى على طول المحور العصبى ، وبذلك يتمكن السائل العصبى من المرور والانتقال من منطقة إلى أخرى . وتظهر حالة عدم الاستقطاب فى صورة منحنيات حادة Spikes تسجل على جهاز الأوسلو جراف ، كل منها يظهر انخفاضاً فى الجهد أو الاستقطاب . وكلما زادت قوة المنبه ، زادت فترة عدم الاستقطاب ، وكلما زاد تتابع فقد الاستقطاب ، ازداد ارتفاع المنحنى على الجهاز .

وعليه .. يمكن القول إن مرور انتقال السوائل العصبية على طول المحور العصبى ما هو إلا ظاهرة كهربائية تولد ذاتياً وتحتاج إلى وجود غشاء مستقطب على سطح العصب ، بالإضافة إلى وجود منه يعمل على انعكاس الشحنات فى الغشاء عند نقطة البداية ، وعليه .. فإن التوصيل العصبى يرجع أساساً إلى وجود تيار كهربى موضعى صغير يسبب موجة من انعكاس الشحنات تستمر على امتداد المحور العصبى شكل (٣-٢) .



شكل (٣-٢) : انتقال السائل العصبى على طول المحور العصبى .

## ملحوظة

هناك رأى يشير إلى أن الأسيتايل كولين والإنزيمات المستولة عن تحليقه وتحليله موجودة في المحور العصبي ، ولذلك فإن التغير في النفاذ الأيوني للغشاء العصبي وانعكاس الشحنات ما هو إلا نتيجة انطلاق الأسيتايل كولين ، وتبعاً لذلك .. فإن نظرية التوصيل العصبي خلال المحور العصبي تماثل تماماً تلك التي تحدث خلال الشبك العصبية . فانطلاق الأسيتايل كولين يعمل على تحريك الأيونات داخل وخارج الغشاء ، بالإضافة إلى أن انعكاس الشحنات وتحلله بفعل إنزيم الكولين إستريز يعود بالغشاء إلى حالة الاستقطاب ، ولكن من المؤكد أن انتقال السيالات العصبية خلال المحور العصبي ما هو إلا ظاهرة كهربائية . أما خلال الشبك العصبية ، فهو ظاهرة كيميائية .

تتحكم في عملية انتقال السيالات العصبية خلال المحور العصبي بعض القوانين الكهربائية ، وهي :

### ١ — قانون الكل أو الانعدام

تناسب شدة التيار العصبي مع عدد الألياف العصبية التي تحمله ، وليس مع قوة المؤثر .

### ٢ — قانون التوزيع الانتشاري للتيار العصبي

عند وجود تنبيه على ليفة عصبية ، فإنه ينتج منطقة تسمى منطقة الإنارة تحمل شحنة موجبة ، وبجوارها تنشأ منطقة بنفس الحجم سالبة الشحنة ، ثم تنتقل الشحنة الموجبة إلى المنطقة السالبة لتصبح الأخيرة موجبة ، وتنشأ بجوارها منطقة مساوية لها في الحجم تحمل شحنة سالبة ، وهكذا يمكن انتشار التيار العصبي على الليفة العصبية كهربياً من منطقة إلى أخرى .

### ٣ — قانون اتجاه الموجة

يتجه التيار العصبي على المحاور العصبية دائماً من منطقة التنبيه إلى الأمام ، ولا يمكن لهذا التيار العصبي أن يسلك الطريق المضاد .

## Synaptic transmission

## ثانياً : النقل الاتصالي

### التأثير الفارماكولوجي للأسيتيل كولين

### Pharmacological action of acetyl choline

تعريفه : الأسيتيل كولين عبارة عن المادة الكيميائية الناقلة للسيال العصبي .

### مراكز إطلاقه .

١ — الجهاز العصبي المركزي .

٢ — مناطق الاتصال المضلي العصبي .

٣ — جميع العقد العصبية .

٤ — جميع الألياف بعد عقدية في الجهاز الباراميتالي .

٥ — بعض الألياف بعد عقدية في الجهاز السميتالي .

حتى يمكن تنبيه بلم فعل الأسيتيل كولين يتحول الجهد الموجب إلى جهد الراحة ، أو بمعنى آخر .. لتسهيل نقل السيال العصبي الجديد ، فإن المنبه الموجود في مركز الاشتباك العصبي يلزم أن يتحلل . ويتأثر التحلل أو الانحياز بفعل إنزيم الأسيتيل كولين إستريز Acetyl cholin esterase الذي قد يسمى وفقاً لمصدره مثلاً ( True cholin esterase ، أو Erithracyle cholin esterase ) ، أو يسمى وفقاً لتقسيم الإنزيمات Acetyl choline acetylhydrolase . وهذا الإنزيم يحلل الأسيتيل كولين إلى حمض الخليك ومادة الكولين . والإنزيم الثاني هو Choline-O- acetyltrans Ferase ، وهو قادر على أسترة كل من المركبين إلى Acetyl Choline مرة ثانية ، ومادة ATP والمرافق الإنزيمي A .

### تخزين الأسيتيل كولين

يتم تصنيع وتخزين الأسيتيل كولين في الميتاكوندريا الموجودة في الخلايا . ويتم التخزين مؤقتاً في الميتاكوندريا بعد تخليقه ، ولكن تعتبر الأوعية الموزعة على طول المحور العصبي مراكز رئيسية للتخزين ، كما يوجد بوفرة في نهايات الأعصاب . وينطلق الأسيتيل كولين باستمرار بكميات قليلة من الأوعية ، وذلك عند غياب السيال العصبي ، ولكن عند تنبيه الألياف العصبية يتم إفراز الأسيتيل كولين بسرعة عن طريق هذه الأوعية .

### كمية الأسيتيل كولين وأنواعه

وجد أن كمية الأسيتيل كولين المستخرجة من الأنسجة العصبية في الحشرات أكبر عدة مرات من تلك المستخرجة من أعصاب الفقاريات . فقد أمكن استخراج ١٣٥ ميكروجرام/جرام من مخ الصرصور الأمريكي ، ٩٥ ميكروجرام/ جرام من المقذ العصبية الصلدية للصرصور ، بينما كانت الكمية المستخرجة من الأنسجة العصبية للفقاريات حوالي ٢٥-٣٠ ميكروجرام/جرام . وقد أمكن التعرف على الأسيتيل كولين ليس فقط في الحشرات الكاملة ، ولكن في بيض بعض الحشرات ، وكذلك في الغذاء الملكي للنحل . وقد وجدت إسترات كولين أخرى في رأس النحل ، ولم يتم التعرف عليها ، ولكن يقال إن أحدهما هو :

١ — B-methyl choline (metha choline metholy) ، والذي يعرف بسرعة تحلله في وجود الكولين إستريز الحقيقي ، وهو يقوم بفعل الكولين إستريز الكاذب .

٢ — يوجد نوع آخر من إستر الكولين هو Carbamoycholine( carbachol) ، وهو مقاوم لنوعى الكولين إستريز ( الحقيقي والكاذب ) .

## Synthesis of acetyl choline

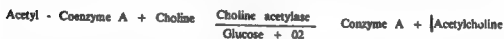
## تخليق الأسيتيل كولين

تم عملية تخليق الأسيتيل كولين وفقاً لتفاعل عكسي في وجود إنزيمات يطلق عليها Choline acetylase ، وبالإضافة إلى هذه الإنزيمات فإن Choline ، و Acetyl coenzyme A ، و ATP تمثل المواد اللازمة لتخليق الأسيتيل كولين . وقد وجد أن تخليق الأسيتيل كولين يمر بمرحلتين هما :

(أ) Acetyl-Coenzyme A : وهو العامل المحدد للتفاعل ، ويتم ذلك بتفاعل Acetate مع Coenzyme A في وجود الطاقة (ATP) .



(ب) تكوين الأسيتيل كولين : يقوم إنزيم Choline acetylase بتنشيط تكوين الأسيتيل كولين ، حيث يتم التفاعل بين شق الكولين ، وأسيتيل مرافق الإنزيم  $\text{A}^+$  في وجود الإنزيم المحفز لهذا التفاعل Choline acetylase والجلوكوز والأكسجين .



تقوم المبيدات الفوسفورية العضوية بتثبيط فعل إنزيم Acetyl cholin esterase وعملية التثبيط تؤدي إلى تراكم مادة الأسيتايل كولين في الغشاء ما بعد الاشتباك العصبي ، وفي هذه الحالة لا يمكن إعادته إلى حالة الراحة .

## الإنزيم المحلل للأسيتيل كولين

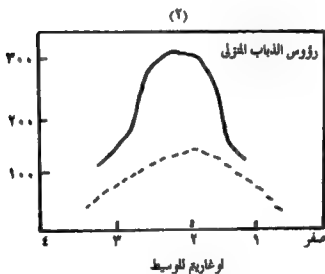
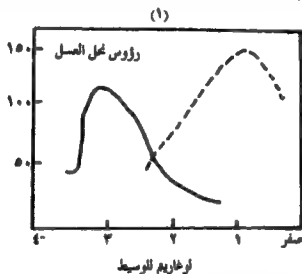
يعتبر إنزيم الكولين إستريز هو الإنزيم المسئول عن تحلل وهدم الأسيتيل كولين . وتقوم المبيدات الحديثة ، وخصوصاً المبيدات الفوسفورية العضوية ، بالعمل على تثبيط هذا الإنزيم . وقد أمكن التعرف على هذا الإنزيم في جميع الحشرات ، خاصة في أنسجتها العصبية . ويتم تفاعل الأسيتيل كولين على النحو التالي :



ويتمتع غ الحشرات بأنه غنى بهذا الإنزيم . وأجريت دراسات على منحى النشاط الإنزيمي للكولين إستريز بالنسبة لتركيز الأسيتيل كولين . وقد أوضحت هذه الدراسات أنه عند التركيز الأمثل للإنزيم ، فإن الأسيتيل كولين يتحلل بسرعة عن الأسيتيل — بينيل ميثايل كولين ، Acetyl-B-methyl choline وقد وجد أن هناك اختلافاً في درجة التفضيل بالنسبة للأسيتيل كولين ،

والأسيتيل بيتا ميثيل كولين من ناحية ، والأستريزات الموجودة في رؤوس الذباب المنزلي ونحل العسل من ناحية أخرى .

ويعتقد أن هناك إنزيمياً واحداً مسؤولاً عن تحليل الأسيتيل كولين ، والأسيتيل بيتا ميثيل كولين في الذباب المنزلي ، بينما يوجد إنزيمان في حالة نشطة في نحل العسل . وقد أعطى Metcalf وآخرون نموذجاً للنشاط الإستريزى ضد الأسيتيل كولين ، والأسيتيل بيتا ميثيل كولين ، وذلك في حشرة الذباب المنزلي ونحل العسل شكل (٣-٣) .



شكل (٣-٣) : العلاقة بين النشاط الإنزيمى وتركيز الوسيط الكيميائى في رؤوس الذباب المنزلي ونحل العسل .

— تحليل الأسيتايل كولين .

... بيتاميثيل كولين .



ففى الذباب المنزلى : نجد أن الأسيتيل كولين يتحلل بسرعة أكبر من الأسيتيل بيتا ميثيل كولين ، وأن التركيز الأمثل لكل من المركبين يعتبر متساوياً تقريباً .  
وفى نحل العسل : نجد أن الأسيتيل بيتا ميثيل كولين يتحلل بسرعة أكبر من الأسيتيل كولين ، وذلك عند مقارنة كل من المركبين عند التركيز الأمثل لكل منهما . ولكن التركيز الأمثل للأسيتيل بيتا ميثيل كولين أكبر من الأسيتيل كولين .

## Types of esterases

## ثالثاً : أنواع الإستيريزات

يمكن تقسيم الإنزيمات المحللة لإسترات الكولين إلى :

### Acetyl choline acetyl hydrolase

### ١ - إنزيم الكولين إستيريز

يسمى إستراز الكولين الحقيقى Specific or True choline esterase ، وهو إنزيم أقصى نشاط له يكون على إسترخلات الكولين ، ويوجد بكثرة فى النسيج العصبى للفقاريات واللافقاريات ، وفى كرات الدم الحمراء . ويطلق على هذا الإنزيم Group I ، أو E type . ومن صفات هذا الإنزيم أن أى زيادة فى تركيز المادة الحاضمة ( مادة التفاعل Substrate ) عن حد معين تؤدى إلى تشيطة . والوزن الجزيئى لإنزيم الكولين فى رأس الذباب المنزلى حوالى ١٦٠٠٠ . وقد نجح Leuzinger ومعاونوه فى تنقية الإنزيم بكميات كبيرة ، وفى صورة بلورية . وقد قدروا الوزن الجزيئى بحوالى ١٠٠٠٠ - ٢٦٠٠٠ . وقد لوحظ أن جزيء A chE يتكون من أربع وحدات ، كل واحدة وزنها الجزيئى ٤٠٠٠ ± ٦٤٠٠٠ . وقد اقترح إن الإنزيم مشطوور إلى جزئين  $\alpha$ -chain و  $\beta$ -Chain . والسلسلة ألفا تحتوي على الجانب الفعال ، بينما السلسلة B لم تعرف وظيفتها حتى الآن ، أو قد يقال إن السلسلة  $\alpha$  + B تكون الجانب الفعال .

### ٢ - إنزيم Cholin ester- hydroyzing enzyme

يوجد فى مصلى الثدييات والحشرات ، ويطلق عليه Acetyl choline- acyl- hydrolase ( ويشار إليه بPseudochofin esterase ) ، أو Serum-ChE أو Group II . ويطلق فى الفقاريات بالكبد ، ويحتاج إلى Acetyl CoA-SH ، ATP ، أو Citrate ، بالإضافة إلى Choline ، وكذلك يحتاج إلى إنزيم Acetyl kinase ، أو ما يسمى Choline-acetyl transFerase .

• وأقصى نشاط لهذا الإنزيم يكون على إسترات الكولين ، ويختلف عن الإنزيم السابق فى أن قدرته على تحليل الإستر تزداد كلما طالت السلسلة الكربونية للحامض المكون لإستر الكولين ، فهو أنشط على بيوترات الكولين Butyryl choline من الأسيتيل كولين . ومن صفات هذا الإنزيم أن زيادة تركيز

المادة التى يحللها لا تسبب تثبيطه عكس الإنزيم الأول . ويقال إن إنزيم Acetyl choline-acetyl hydrolase يحلل مادة الأسيتيل كولين العصبية و غير العصبية Neurogenic & non-neurogenic acetyl choline فى بعض الفقاريات ( الفيران — خنزير غينيا ) ، بينما إنزيم Acyl choline- acyl-hydrolase قادر على تحليل مادة الأسيتيل كولين ذات المصدر غير العصبى فى الأمعاء . وكلا الإنزيمين 11,1 يتبعان مجموعة إنزيمات Hydrolases

### درجة PH لنشاط الكولين إستريز

أجريت بعض الدراسات على الخصائص الكيميائية لكولين إستريز الحشرات فى أنسجة عصبية أو رؤوس متجانسة ، وأظهرت النتائج أن كولين إستريز رؤوس الذباب المتزل ينشط فى ملح متعادل درجة تركيزه ٠,٥ — ١ عشارى ، ودرجة الحموضة المثل لنشاط الإنزيم هى ٩ ، كما وجد أن التركيز الأمثل للإنزيم حتى يحلل مادة الأسيتيل كولين يختلف باختلاف التركيز الملحي ودرجة تركيز أيون الأيونوجين فى الوسط .

### Anticholin esterase

### مضادات الكولين إستريز

عرف كثير من مضادات الكولين إستريز ، مثل الإيزرين ، و DFP ، و Hexa ethyl tetra phosphate (HETP) . ويتشابه تأثيرها على نقل السيالات العصبية فى الحشرات مع تلك المستخرجة من أعصاب الفقاريات . ويرتبط هذا التأثير مع زيادة محتوى الأسيتيل كولين فى الجهاز العصبى ، ودرجة تثبيط الكولين إستريز ، كنتيجة لاستخدام العقاقير والأدوية خارج الجسم الحى *in vitro* . وقد وجد أن حقن الأسيتيل كولين على العكس من ذلك أو استخدام العقاقير ، مثل : الأتروپين Atropine ، والكورار Curare ( والذى تقوم بمنع تأثير الأسيتيل كولين ) لا تحدث أى تأثير على النقل العصبى للأعصاب السليمة فى الحشرات . وأهم مضادات إنزيم الكولين إستريز :

١ — الإيزرين Eserine (Physostigmine) يثبط الكولين إستريز ، ويعتبر منبهاً للجهاز الباراسمبثاوى فى الفقاريات . أما فى الحشرات ، فهو يسبب عييجات عالية واستمراراً للانقباض العضلى ، كما أن الجرعات العالية منه تسبب تشنجات عضلية لا إرداى فورية ، مع عدم القدرة على الحركة .

٢ — البيلوكاربين Pilocarpine يعتبر منبهاً للجهاز الباراسمبثاوى . وقد وجد أن الإيزرين والبيلوكاربين لهما تأثير تنبىي على التيارات العصبية فى أعصاب الصرصور . ويعمل الأتروپين على منع التأثير التنبىي للبيلوكاربين فى أعصاب الحشرات . ويظهر نفس هذا التأثير فى الأعصاب ذات النظام الكولينى الفقاريات .

٣ - الإستركنين Strychnine على العكس مما سبق .. فإن هذه المادة تعتبر منبهة للجهاز العصبي المركزي في الفقاريات ، بينما يكون لها تأثير خافض في الحشرات .

٤ - مواد الأدرينالين Adrenaline ، والهستامين Histamine ، والكورار Curare ليس لها تأثير على الحشرات عند معاملة بجرعات صغيرة ، بينما تكون لها القدرة على إظهار تأثيرات واضحة على الثدييات ، ولو أنه في الجرعات العالية تعطى مواد الأدرينالين والإستركنين والبيروتوكسين Picrotoxin ، والكافور Camphor تأثيراً مهيئاً على بعض النملطاطات .

#### مادة النور أدرينالين Nor adrenaline

يحتقد أن هذه المادة تأخذ مكان الأسيتيل كولين كإداة ناقلة في الجهاز العصبي السمبثاوي في الفقاريات . ويطلق على الألياف العصبية للجهاز العصبي السمبثاوي اسم Adrenergic Fibers ، ولكن لم يعرف بعد الدور الذي يلعبه الأدرينالين في الحشرات . ويعرف الأدرينالين كمنبه لعمل نضات القلب والحرركات الدورية للأعضاء في الحشرات ، ولكن لمدة سنوات ، فإن وجود الأدرينالين في الحشرات مازال موضع جدل . وفي عام ١٩٥٤ وضع Oshmd حلاً لهذا الجدل باستخلاصه للأدرينالين والنورأدرينالين في العديد من الحشرات بطريقة الفصل الكروماتوجرافي ، ولكن لم يعرف بعد الوظيفة التي تلعبها هذه المواد .

#### رابعاً : أثر المبيدات الحشرية على النظم الحيوية الكيميائية في العصب

##### Action of insecticides on the biochemical mechanism of nerve

تعتبر معظم المبيدات الحشرية الشديدة التأثير مسموماً عصبية ، وبعضها يظهر تأثيراً على العمليات الحيوية في العصب . والمبيدات الحشرية ، مثل الـ D.D.T ، والبيرثريم ، والنيكوتين ، إذ تنتج نشاطاً زائداً Hyperactivity في الجهاز العصبي للعشرة ، ولكن لم يظهر أى منها تأثيراً على الكولين إستريز ، أو أى من الإنزيمات النشطة في العصب . وقد أظهر العديد من المركبات القوية التأثير كمثبطات للكولين إستريز خارج جسم الحشرة *in vitro* فقدرتها كيميائية حشرية . وتتبع هذه المجموعة إسترات الفوسفات العضوية ، وإسترات حمض الكلوميك . وبعض المبيدات الحشرية المهمة تجريبياً ، والتي تتبع هذه المجموعة ، لا تظهر تأثيراً كمثبطات للكولين إستريز ، كما أنها لا تنتج تأثيرها القاتل إلا إذا تحولت إلى مركبات أخرى داخل جسم الحشرة : فمركب الباراثيون Parathion ليس له تأثير على الكولين إستريز ، ولكنه يتحول داخل أنسجة الحشرة والثدييات إلى ميثيل للإنزيم ، حيث يتحول إلى الباراكسون . وتظهر الأجسام البهنية كأكثر الأنسجة الحشرية التي تحدث هذا التحول . أيضاً فإن مركب الشرادان Schradan لا يظهر تأثيراً على الكولين إستريز ، ويتحول داخل الأنسجة الحشرية والحيوانات الراقية إلى مركب نشط . ويبدو أنه عبارة عن مشتق من Hydroxymethyl . وهذه العملية

عبارة عن عملية أكسدة Oxidation . ويقال إن اختلاف حساسية الحشرات لمركب الشرادان لا يرجع إلى اختلاف قدرتها في أكسدة المبيد ، ولكن يبدو أن ذلك يرجع إلى عدم نفاذية الجهاز العصبي للمركب الناتج من الأكسدة في الأنواع المقاومة ، والعكس في الأنواع الحساسة . وللمبيد (DDVP) قدرة على تثبيط كولين إستريز رؤوس الذباب المنزلي أقوى من تثبيطه لكولين إستريز غ الفيران . ويرجع ذلك إلى قدرته العالية في التوافق أو الانجذاب مع الإنزيم الحشري ، بالإضافة إلى أن التثبيط يتم ببطء في غ الفيران . ولأزالت المجهودات المبذولة لتحديد الأثر البيولوجي لهذه المبيدات الحشرية غير معروف ، وذلك لعدم توفر المعلومات عن الدور البيوكيميائي لنظام الأسيتيل كولين ، والكولين إستريز .

### ملحوظة

يمكن أن نتوقع أن الأسيتيل كولين نفسه يعتبر سماً عصبياً قوياً في الحشرات ، حيث إن نتيجته النهائية تعادل تأثير مثبطات الكولين إستريز ، ولو أنه قد ثبت عملياً أنه غير مؤثر عند حقنه في الحشرات ، أو عند تعطيته للحبل العصبي ، حيث إنه يحتاج إلى تركيزات عالية جداً لإحداث تأثيرات واضحة . ومن المعتقد أن عدم نفاذية الغلاف العصبي لهذه المادة تحمي الأعصاب نفسها من قوة تأثيره كمادة موصلة .

## الفصل الرابع

### طرق التأثير والسمية النوعية للمبيدات

أولاً : مجموعة المبيدات الحشرية غير العضوية .

ثانياً : المبيدات الحشرية العضوية من الأصل النباتي .

ثالثاً : المبيدات الكلورينية .

رابعاً : المبيدات الفوسفورية العضوية .

خامساً : مبيدات الكاربامات .



## الفصل الرابع

### طرق التأثير والسمية النوعية للمبيدات

#### Mode of action and specific toxicity of insecticides

من المعروف أن المبيدات الحشرية تتميز بقدرتها على إحداث الأثر السام للإنسان ، خاصة في المناطق الزراعية التي يتعرض فيها العاملون في هذا الحقل لأنواع التسمم المختلفة ، مثل : التسمم الحاد Acute poison ، أو المزمن Chronic poison . ومن الأهمية قبل التوصية باستخدام المبيد أن يعرف مدى تأثيره الإلهادي على الآفة بحال الدراسة ، وكذا تأثيره على الإنسان وحيوانات المزرعة ، وكيفية علاج التسمم Therapy بالنسبة للإنسان وحيوانات المزرعة ، وكذا اتخاذ الاحتياطات اللازمة لمنع التسمم Precautions . ولا توجد مضادات علاجية Antidote لكثير من السموم ، وعليه .. فالعلاج غالباً ما يكون وفقاً لظهور الأعراض . وفي معظم الأحوال لا توجد معلومات عن نوع التفاعل الكيميائي ، وخاصة عند تقديرها في البول Urine ، والدم Blood ، والأحشاء Viscera . وقد يسبب ذلك مشاكل كثيرة عند تصنيع واستخدام المبيد . وللأسف الشديد لم تقلد عتوبات البول والدم والأحشاء لكثير من المبيدات في الإنسان .

#### Inorganic insecticides

#### أولاً : مجموعة المبيدات الحشرية غير العضوية

##### Heavy metals

##### ١ - المعادن الثقيلة

##### ( أ ) التأثير على الحشرات

أصبح استخدام المعادن الثقيلة محدوداً جداً في عمليات مكافحة ، وذلك لشدة ضررها على أنواع الكائنات الحية الأخرى . وعموماً .. فإن هذه المركبات تعتبر سميماً بروتوبلازمية ، وأهمها أملاح الزئبق والنحاس . وترجع طريقة تأثيره إلى قدرته على ترسيب البروتين وإبطال خواصه الإنزيمية . وقد لوحظ أن نوع العنصر تأثيره على كفاءة المبيد . وعلى ذلك .. فسمية الزرنيخات والزرنيخيت يتم ترتيبها على النحو التالي وفقاً لنوع العنصر الفلزى :

الحديد > الزنك > الماغنسيوم > الكالسيوم > النحاس > الرصاص : الزرنيخات  
الزنك > الحديد > الرصاص > الكالسيوم > النحاس > الماغنسيوم : الزرنيخيت

## ( ب ) التأثير على الحيوانات الراقية

### النحاس

يدخل النحاس الجسم عن طريق الفم كنتيجة لتعاطي الحيوان لأحد أملاحه . ويتخلص الجسم ببطء من النحاس ، ويتم تخزينه في الكبد بتركيز معين ، ثم ينطلق للدم ليحدث أعراض التسمم . والتسمم الحاد بالنحاس نادر الحدوث ، فتقدر الجرعة السامة بحوالى ٢٠ ملليجرام/كيلوجرام . واستمرار تعاطي الحيوان لكميات صغيرة منه لفترة طويلة يؤدي في النهاية إلى الموت .

### الرصاص

يدخل الرصاص للجسم عن طريق الفم ، وذلك كنتيجة لتعاطي مواد غذائية محتوية على واحد من مركباته . ويعتبر الرصاص قليل الامتصاص خلال القناة الهضمية ، حيث يخرج معظمه مع البراز ، ويبلغ الجزء المتص من ١ — ٢٠٪ . ويسلك الجزء المتص طريقه على النحو التالى : يسير في الدم إلى الكبد ، حيث يفرز جزء بواسطة الصفراء ، وجزء آخر يخرج في البول عن طريق الكليتين ، وقد يفرز جزء منه في اللبن . ويتكرر وجود الرصاص قد يخزن جزء في العظام والكبد والكليتين . وقد وجدت آثار قليلة منه في القلب والرئتين والمضلات والمخ . والظاهرة المميزة لتسمم الرصاص هى تضخم الكلية ، كما أنها تجعل العظام سهلة الكسر . وتقع الجرعة السامة ما بين ٠,٣ — ١,٣ ملليجرام/ كيلو جرام .

## Inorganic acid radicals

## ٢ — مشتقات الأحماض غير العضوية

وهى عبارة عن الفلوريد *Fluoride* ، والفلوسليكات *Fluossilicates* ، والفلوالومينات *Fluooaluminates* ، والبورات *Borates* ، والزرنيخيت *Arsenites* ، والزرنيخات *Arsenates* ، وهى تعامل عموماً كسموم معدنية ، ولو أنها قد تظهر تأثيرات متوسطة كسموم باللامسة .

## Arsenical compounds

## ( أ ) مركبات الزرنيخ

تعتبر أكاسيد وأحماض وأملاح الزرنيخ سموماً معدنية ، ولو أن لها تأثيراً محدوداً كسموم باللامسة . وأملاح الزرنيخور أشد مفعولاً من أملاح الزرنيخيك .

## أعراض التسمم على الحشرات

عند حقن يرقات *Prodenia ornithia* بزرنيخات الرصاص تظهر أعراض التسمم على النحو التالى :

١ — الامتناع عن تناول الطعام .

٢ — القيء المستمر .

٣ — الخمول .



#### ٤ - الموت .

وعند حقن الصرصور الأمريكي بالزرنبيخات أو الزرنبيخيت يؤدي إلى ظهور الأعراض التالية على الترتيب :

١ - نقص النشاط .

٢ - فقد التوازن .

٣ - حركة ضعيفة جداً عند التعرض لنبه .

٤ - عدم التأثير الكامل .

الأعراض الداخلية

#### ١ - التأثير المستولوجي للخلايا الطلائية

تحلل الخلايا الطلائية للمعى الأوسط ، مع تمزق الجدر وظهور فراغات في السيتوبلازم ، كما أن كروماتين الأنوية يبدو في صورة منكشمة ، وتظهر هذه الأعراض في يرقات Prodenia عند معاملةها بزرنبيخات الكالسيوم ، وأكسيد الزرنيخور ، وزرنبيخيت الكالسيوم . وقد لوحظ أن الجرعات المتوسطة تؤدي إلى زيادة في الانقسام الخلوي للخلايا الطلائية للجدر ، بينما تسبب التركيزات العالية انفصالاً في الخلايا الطلائية عن الفشاء القاعدي . وهذه العملية تؤدي في النهاية إلى حدوث تحلل للسيتوبلازم .

#### ٢ - التأثير على الدم

تظهر مركبات الزرنيخ تأثيراً على الدم من حيث عدد الخلايا وحجم الدم . فقد لوحظ أن أكسيد الزرنيخور يقلل من عدد خلايا الدم في الصرصور الشرقى من ٣٥٠٠٠ إلى ٧٠٠٠ لكل ملمم<sup>٣</sup> . كما أن المعاملة بالملامسة بزرنبيخيت الصوديوم للجدر الصخراوي أدت إلى زيادة انقسام الخلايا ، وظهور الفراغات الخلوية ، وتحلل الكروماتين Chromatolysis ، وتكسر جدر خلايا الدم . والمعاملة المعدية للنطاط بزرنبيخيت الصوديوم أدت إلى ظهور كرات دم كبيرة غير عادية Abnormal macro-blood cells ، بالإضافة إلى التفجوات السابقة . بالإضافة إلى ما سبق ، فإن لمركبات الزرنيخ تأثيراً على حجم الدم Blood volume . أيضاً فإن للزرنبيخات تأثيراً واضحاً في انخفاض تركيز المركبات النيتروجينية في الدم .

#### ٣ - ظهور البقع السوداء

وتظهر هذه البقع في الخلايا الطلائية والعضلات ، ويرجع هذا إلى إتحاد الزرنيخ مع الكبريت ، وتكوين مركبات كبريتية غير ذائبة . وتعتبر مجموعة الكبريت في الأنسجة مجموعة متخصصة كمستقبل للزرنيخ . ويعتقد أنه يوجد في العديد من الحشرات لخفض السموم الزرنبيخية من مجموعة SH المحررة في الأنسجة بمعدل ٢٠ - ٨٠٪ من كميتها .

#### ٤ — انخفاض محتوى لي استهلاك الأكسجين ، وارتفاع تدريجي لمعامل التنفس

طريقة تأثير مركبات الزرنيخ على الحشرات

مركبات الزرنيخ عبارة عن سموم بروتوبلازمية .. وهناك ثلاثة عوامل مرتبطة بسمية الزرنيخ ، وهي :

١ — تبطل الزرنيخات تكوين مادة Adenosine triphosphate (ATP) ، وأن لمركب الزرنيخات تأثيراً أشد . ومن المعروف أن تكوين مادة ATP في الجسم من الأهمية بمكان ، حيث إنها تمثل مخازن الطاقة في الخلايا . وتقوم مركبات الزرنيخات والزرنيخيت بمنع فسفرة ADP لتحويله إلى ATP . ومنع تكوين هذه المادة يعني فقد مصدر الطاقة ، وعليه .. فإن مركبات الزرنيخ تعتبر مانعات لتكوين الطاقة .

٢ — الارتباط بالإنزيمات المختلفة التي تحوي مجموعة ( ك ب يد ) ، والعمل على تثبيطها ، مثل لاكيتيك ديهيدروجينيز ، وألفا جليسر فوسفات ديهيدروجينيز ، وسيتوكروم أو كسيديز ، وبيروفيك أوكسيديز .

٣ — الترسيب الكلي للبروتين : المواد الزرنيخية المختلفة قد تؤدي إلى ترسيب كلى للبروتين عند التركيزات العالية . ويبدو أن هذا التأثير على مجموعة ( ك ب يد ) أيضاً ، ولكن بدلاً من أن يستهدف مجموعات معينة ، فإنه يستهدف روابط الكبريت بصفة عامة ، والتي تقوم بدور كبير في حفظ الشكل الأصلي المميز لمعظم البروتينات .

#### ملحوظة

الرأى السائد الآن أن تأثير الزرنيخات والزرنيخيت القاتل للحشرات يعود أساساً لتثبيط إنزيمات التنفس . Inhibition of respiratory enzymes .

#### التأثير على الحيوانات الراقية

##### مركبات شديدة السمية على الحيوانات الراقية

يختلف تأثير وسمية المركبات الزرنيخية على الحيوان باختلاف الخواص الطبيعية والكيميائية للمركب المستعمل ، فالزرنيخات الثلاثية أشد سمية من الزرنيخات الخماسية ، كما أن لدرجة خشونة المادة ودرجة ذوبانها دوراً هاماً في درجة السمية ، فالمواد الأكثر نعومة والأسرع ذوباناً تكون أسرع امتصاصاً في الجسم ، وبالتالي أكثر سمية . وتحدث المركبات تأثيرها السام بعد امتصاصها في الجسم خلال الغشاء الهضمي أو الجلد . والجرعة المميتة من الزرنيخ عن طريق الفم تختلف حسب نوع المادة وحسب نوع الحيوان . وعموماً .. فهي تتراوح بين ٥ — ١٠٠ ملليجرام/كيلوجرام .

## أعراض التسمم الحاد

تبدأ أعراض التسمم الحاد للزرنيخ عن طريق الفم بآلام شديدة في المعدة ، يتبعها قيء مستمر وإسهال وتبول دموي ، ثم برودة في الجلد ، وشحوب في اللون ، ونقص في التنفس ، والمغشش الشديد ، وتحدث الفيبوية والوفاة خلال أيام .

## أعراض التسمم المزمن

تتوقف أعراض التسمم المزمن على ما يأتي :

١ — عند تعاطي الحيوانات لجرعات منخفضة أقل من المميتة ، فإن الجسم يستطيع أن يتخلص من الزرنيخ عن طريق الكلية وإفرازه في البول ، وقد يفرز في البراز ، أو إفرازات الجسم المختلفة . وقد وجد أنه في حالة استعمال أكسيد الزرنيخور ، فإن الحيوان يحتاج لفترة من ١ — ٦ أسابيع حتى يتم إفرازه تماماً في الجسم . وقد وجد أن الزرنيخ يفرز في البول بعد ٦ ساعات من تعاطي الحيوان له . وقد يستمر في بول المواشي لمدة ١٤ يوماً ، وفي البراز لمدة ٧٠ يوماً . وعلى ذلك فلا يعتبر الزرنيخ سماً متجمعاً في الجسم ، إلا إذا أخذ بجرعات كبيرة نسبياً . وقد وجد أن الغنم يمكن أن يتحمل جرعات كبيرة تصل إلى ٥٠٠ ملليجرام ، والمواشي ٢٠٠٠ ملليجرام ، دون ظهور أعراض مرضية . علاوة على ذلك .. فإن الكميات الصغيرة من الزرنيخ تزيد الجسم قوة ونشاطاً وقد لوحظ أن استمرار تناول الجسم منه بكميات صغيرة يعطي الجسم مناعة ضد الكميات الكبيرة . فالمعروف عموماً أن الجسم له ما يسمى باحتيال الزرنيخ Arsenic tolerance .

٢ — عند تعاطي الحيوان جرعات كبيرة أكثر مما يمكن أن يتخلص منها ، يتجمع الزائد منها ، خصوصاً في الكبد ، وبكمية قليلة في الكلية ، وقد يفرز في اللبن . وعند استمرار تعاطي كميات منتظمة من الزرنيخ ، فإنه يوزع جزءاً من المخزن بالكبد إلى بعض الأنسجة الأخرى ، مثل العظام ، والجلد ، والشعر ، والأظافر وتسبب الجرعات الكبيرة تلفاً لدهون الكبد ، وظهور الكلية بلون أحمر شاحب .

## علاج التسمم

ذكرنا فيما سبق أن مركبات الزرنيخ تتفاعل مع مجموعة (SH) الموجودة في إنزيم الدييهدروجينيز ، مما يعمل على تثبيط مفعوله . ولذلك فقد وجد أن إعطاء المصاب مركبات محتوية على مجموعة (SH) ، مثل : مادة الجلوتاثيون ، والسستين تأثير فعال . ومن المواد المضادة التي تعطي في حالات التسمم مركب BAL ( ٢ ، ٣ ثنائي كبريتور البروبانول ) ، حيث تعمل مجموعة (SH) في المركب على الاتحاد بالزرنيخ لتخليص الجسم منه .

## Fluorides and Fluorsilicates

## ( ب ) مركبات الفلور والفلوسيليكات

ترجع سمية هذه المركبات إلى عنصر الفلورين ، وتزداد سميتها بزيادة نسبة الذائب من هذا العنصر . فسمية فلورور الصوديوم أكبر من فلورور الباريوم لشدة ذوبان الأول عن الثاني . وهذه المركبات سبوم معدية ، كما أن لها تأثيراً باللامسة ، وهى تعتبر سبوماً بروتوبلازمية .

### أعراض التسمم على الحشرات

- (أ) الأعراض الخارجية : تختلف باختلاف الحشرات ، وهى تنحصر فى حركات غير طبيعية ووقء . ويظهر الموت بعد ٤ — ٤٨ ساعة من التعرض . .
- (ب) الأعراض الداخلية : عبارة عن ظهور بقع فى الخلايا الطلائية للمعى الأوسط مع تخلل النواة والسيتوبلازم .

### طريقة تأثير مركبات الفلور على الحشرات

- ١ — من المعروف أن سمية مركبات الفلور تكون على جدر الخلايا عن طريق ترسيب محتويات جدر الخلية من الكالسيوم اللازمة لصلابة جدر الخلايا .
- ٢ — تكون الفلوريدات معقدات مع عدد من الإنزيمات التى تدخل المعادن فى تركيبها وتثبيتها . وتشمل الإنزيمات التى تحتوى على الحديد والكالسيوم والمغنسيوم . وتشمل كذلك الإنزيمات التى تحتوى على المغنسيوم مجموعة من إنزيمات الفوسفاتيز والفسفوريليز ، وعلى وجه الخصوص إنزيم ATP-ase . وتكون معقداً من المغنسيوم فلوروفوسفات ، وبالتالي تمنع نقل الفوسفات فى تمثيل الأكسدة .
- ٣ — قد يعمل أيون الفلوريد على تثبيط الإستريزات فى التركيزات العالية .
- ٤ — قد تعمل مركبات الفلور على وقف تمثيل الكربوهيدرات نتيجة لتثبيط إنزيم Phospho glyceric enolase
- ٥ — وجد أن لفلوريد الصوديوم تأثيراً جزئياً كمثبط للكولين إستريز فى أعصاب النحل والصراصير ، وكذلك إنزيمات الدهون فى المعى الأوسط لرتبة مستقيمة الأجنحة .

### التأثير على الحيوانات الراقية

تبلغ قيمة LD50 فى الفئران ٢٠٠ ملليجرام/كجم عند تعاطى فلوريد الصوديوم ، و١٢٥ ملليجرام/كجم مع فلوسيليكات الصوديوم ، و١٣٥٠٠ ملليجرام/كجم مع الكربوليت ، والذى يعتبر أكثر المبيدات الحشرية أماناً للتدبيات .

### ( أ ) التسمم الحاد

تلخص أعراض التسمم الحاد فى تلف شديد للأنسجة المخاطية المبطنة للجهاز الهضمى ، وزيادة

اللعاب ، وآلام في المعدة ، وقء وإسهال ودوار ثم اختلاجات شبيهة بالصرع ، وشحوب أو صفرة ، ثم نقص سرعة التنفس ، ويحدث الموت نتيجة للفشل في عملية التنفس أو هبوط في القلب .

#### ( ب ) التسمم المزمن

يتم تخزين الفلورين الذى يمتصه الجسم في الأنسجة والأسنان ، ولا يعرف على وجه التأكيد الصورة التى يخزن عليها . ويحتاج الجسم لفترة طويلة حتى يتشبع الميكمل العظمى بالفلورين . وعندما يرتفع التركيز بدرجة لا تتحملها الأنسجة ، فإنه ينطلق في صورة حرة محدثاً أعراض التسمم التالية :

- ١ — ظهور بقع ملونة على الأسنان .
- ٢ — فقد الشهية ، وضعف العظام ، وسهولة كسرها .
- ٣ — إفراز الفلور في البول والبراز .

#### علاج التسمم

يلاحظ من أعراض التسمم السابقة أنها نتيجة عدم انتظام انفراد الكالسيوم في الجسم ، حيث يعمل الفلورين الحر على ترسيب الكالسيوم على حالة فلوريد الكالسيوم ، ولذلك يعطى ماء الجير كإداة مضادة للتسمم لترسيب الفلورين .

### ثانياً : المبيدات الحشرية العضوية من الأهل الباقى Botanical insecticides

#### Pyrethrins

#### ١ - مركبات البيرثرين

إن سمية مركبات البيرثرين للتدييات والطيور ضعيفة ، ويرجع ذلك إلى درجة حرارة الجسم العالية لتلك الحيوانات ، حيث تسمح للإنزيمات بتحليل البيرثرين بمعدلات كافية تفقد المفعول السمى للجرعات تحت المميتة . وعليه .. فإن حساسية الحشرات للبيرثرين لا ترجع إلى صغر الحجم ، بل إلى أنها من ذوات الدم البارد ، والتي لا تستطيع إبطال المفعول السمى للبيرثرين . وتسبب الجرعات الصغيرة ما يطلق عليه الصدمة العصبية knock down ، وهو تأثير مؤقت وغير دائم . ودائماً تكون الجرعة المميتة أعلى من الجرعة المسببة للشلل .

#### أعراض التسمم على الحشرات

(أ) الأعراض الخارجية : هى الأعراض النموذجية للسموم العصبية ، وتتلخص في :

الموت → الشلل → إنخفاطات → هياج  
↓  
نتيجة لفشل التنفس

(ب) الأعراض الداخلية : البيرثرين يعتبر سماً عصياً نموذجياً ، فهو يؤدى إلى خفض التوصيل العصى إلى ١/١٠ الحالة العادية . ويعتقد أن البيرثرين يدخل القمد العصى لقدرته على

الذوبان في الليبيدات ، ويستطيع أن ينتشر في الجسم عن طريق الأعصاب . ويلاحظ في قطاع الحبل العصبي ظهور الأعراض التالية :

- ١ — تكثف كروماتين الخلايا العصبية
- ٢ — تآكل دهون الغمد الميلىنى .
- ٣ — ظهور فراغات في الخلايا العصبية .
- ٤ — تحلل كروماتين الأنوية .
- ٥ — تظهر بقع في الحبل البطني والمخ كنتيجة للتغيرات التي حدثت في الأنسجة . وتعتبر هذه البقع مميزة للتسمم بالبيرثرين ، فهي لا تظهر في التيكوتين أو الروتينون إلا إذا استخدمت بتركيزات مرتفعة جداً كافية لإحداث الصدمة العصبية المميتة . وهناك أنسجة أخرى تتأثر بالبيرثرين بدرجة أقل ، وهي العضلات ، حيث تظهر فراغات الخلايا العضلية وبشرة الجلد .

### ملحوظة

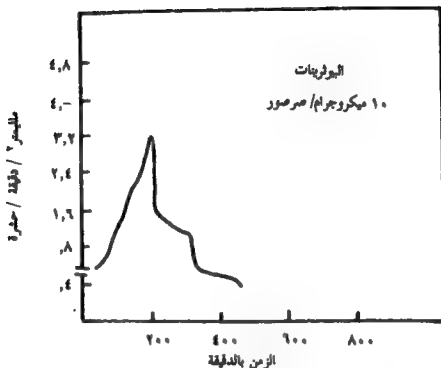
يعتبر البيرثرين سماً عصبياً سريع التأثير بالملاصمة عن طريق الجلد ، حيث يسبب شللاً سريعاً للحشرة ، غير أنه في حالة استعمال جرعات غير مميتة ، فإن الحشرات تموت إلى طبيعتها بعد ساعات .

### التأثير على الحشرات

يرجع تأثير البيرثرين إلى الفعل المباشر على الجهاز العصبي المركزي . وتأثيره كسم معد ضعيف جداً نتيجة لتحلله في القناة الهضمية إلى مواد غير سامة . ويبدو أن للبيرثرين تأثيراً ساماً محلياً ، حيث إنه يسبب شللاً جزئياً في مكان المعاملة . وما زالت الآراء غير مؤكدة ، على اعتبار أنه سم عضلي عصبي Neuromuscular poisons ، أو سم عصبي فقط . وتبهما للرأى الثاني .. فإن فقد شكل العضلات Muscle tone يرجع إلى تأثير عصبي أولاً ، وأن التغيرات المستولوجية في العضلات تحدث كمرحلة ثانية . أما الرأى الأول فيعضده أن عضلات المعدة المفصولة من الأعصاب قد فقدت شكلها ، وقاست من الشلل عند المعاملة بالبيرثرين . كما لوحظ أن مركبات البيرثرين تؤثر على معدل استهلاك الأكسجين: كما في شكل (٤-١) .

### التأثير على الحيوانات الراقية

تعتبر مركبات البيرثرين من أكثر المبيدات سلامة على الحيوان . وتبلغ LD50 الحادة القمية للفئران ٥٨٤ — ٩٠٠ ملليجرام/كجم ، والجلدية أكثر من ١٥٠٠ ملليجرام/كجم ، فلم تحدث لها حالة تسمم نتيجة تعاطي المبيد عن طريق الخطأ ، ويرجع ذلك إلى هدم المبيد في أنسجة الحيوانات ذات الدم الحار ، وليس لها تأثير مزمن . وفي حالة حقنه يتم إجراء غسيل معدة بالكيروسين للتخلص منه .



شكل ( ٤ - ١ ) : معدل استهلاك الأكسجين بعد حصة الصرصور الأمريكي بالبيروثينات .

وقد وجد أن LD<sub>50</sub> للفقران عن طريق الفم حوالى ٨٢٠ مع البيروثينات ، و ٩٢٠ مع الإليثرينات ، و ١٤٠٠ مع السيكلتريين ، و ٤٠٠٠٠٠ ملليجرام/كجم مع الداي ميثرين . ومن هنا تظهر أهمية هذه المركبات عند معاملتها على الكائنات الحية ذات العلاقة بالحيوانات الراقية ، كرش الحيوانات المنزلية ، أو معاملة الجيوب المخزونة ، أو الحفصوات ، أو الثمار .

والجدول ( ٤ - ١ ) يوضح LD<sub>50</sub> لبعض مبيدات البيروثينات المصنعة عند معاملة الفقران فمياً ، وعن طريق الجلد .

النظرية الحديثة لتفسير طريقة فعل البيروثويدات

#### Mode of action of pyrethroids

لتوضيح الفعل العصبي الفسيولوجي للبيروثينات المصنعة نعيد ما هو معروف من أن الخطوة الأولى لفعل أى مبيد حشرى هو تغلله جسم الحشرة من خلال الكيوتيكول أو القم أو الجهاز التنفسي ، والمبيدات التى تتجمع فى الدخول تهاجر إلى الأنسجة المختلفة خلال الجهاز الدورى المفتوح . وبعض المبيدات قد تفقد سميتها قبل أن تصل إلى الهدف ، فقد ثبت دور مجموعة إنزيمات MFO فى الانهيار التمثيلى للمبيدات الفوسفورية ، والكربامات ، ومشتقات الـ د.د.ت : وقد تنتج مركبات أكثر سمية بعد التمثيل . ويصل المركب الأصيل أو المنشط للهدف ويؤثر غالباً على الجهاز العصبي . وتحدث سلسلة من الأعراض نتيجة للخلل فى الحشرة ، وتنتهى بالموت . وبخلاف

جدول ( ٤ - ١ ) : سمية البيروثرويدات ضد الفئران عن طريق الفم والجلد .

المبيد	الجرعة القمية الحادة (LD50) مللجم/كجم	الجرعة الجلدية الحادة (LD50) مللجم/كجم
Cypermethin (CCN52)	٣٠٣ — ٤١٢٣	٢٤٠٠ (أرانب)
Fenvalerate (Sumicidin)	٣٠٠ — ٦٣٠	٥٠٠٠
Permethrin (Talcord)	٤٣٠ — ٤٠٠٠	—
Resmethrin (Chryson)	٩٠٠ — ٩٢٠	٣٠٠٠
Alkethrin (Pyramin)	٣٤٧ — ٩٢٠	—
Flucythrinate (Cybolt)	٨٠٠ — ٥٠٠	٢٠٢٢
Cyfluthrin (Baythroid)	١٢٧٥ — ٤٠٠٠	٤٠٠٠
Cypermethrin (Fenom)	٣٨٦٣ — ٤٠٠٠	٤٠٠٠

التدريبات لا تموت الحشرات نتيجة لتعطيل وظيفة عضو واحد هام فقط ، وإنما تحدث نتيجة لسلسلة معقدة من التفاعلات في مختلف الأعضاء ، مثل : خلل التمثيل ، وشكل الجهاز العصبي الداخلي . وتتميز أعراض تسمم الحشرات بالبيروثرويدات بالتتابع بداية من النشاط أو الهياج المفرط ، يليه شلل الأرجل ، ثم الانهيار الجسدي الكامل . وبعد ذلك ، وتبعاً لنوع البيروثرويد ، تموت بعض الحشرات ، بينما يعيش البعض الآخر . وتوضح الأعراض الداخلية أن الجهاز العصبي هو مكان فعل المبيدات الحشرية البيروثرويدية عند مضخة الصوديوم على غشاء المحور العصبي ، والتي تتحكم في توصيل النبضات العصبية .

درست العلاقة بين الفعل السام ودرجة تثبيط إنزيم الجلوتاميك ديبيلروجينيز ، وكذا درجة تعطيل التوصيل العصبي ، ولم يثبت وجود مكان محدد لإحداث التسمم العصبي ، وإن كان هذا التأثير يزداد كلما زادت قطبية البيروثرينات . ومعظم البيروثرينات الفعالة ضد الحشرات تنشط الحبل العصبي البطني المحزول من سمك الـ Cray Fish ، مما يزيد من معدل تفرغ وانطلاق السيالات العصبية .

ولقد ثبت أن البيروثرينات تؤثر بنفس طريقة الـ د.د.د.ت المعروف بأثره على الجهاز العصبي الطرفي في الحشرات ، كما أن البيروثروم والـ د.د.د.ت ذوا علاقة سلبية بين الفاعلية والحرارة ، حيث تزداد فاعليتهما بنقص الحرارة . ولقد ثبتت فعالية البيروثرينات على الجهاز العصبي المركزي ، حيث وجد أن



الفعل الصلار توقف سرعته على المسافة بين مكان المعاملة القمية للميد والجهاز العصبي المركزي . وعند تحليل نشاط الجهازين العصبي المركزي والطرفي اتضح ما يلي :

١ - الفعل الصلار يرتبط بمقدرة المركب على إحداث تيارات من النبضات العصبية في المحاور الحسية الطرفية .

٢ - سمية البيرثرينات عملية مؤقتة ، حيث إن المركب لو استطاع مقاومة عملية التثيل والانهيار لمدة طويلة ، فإنه يستطيع التجمع في الجهاز العصبي المركزي بجرعات سامة بصرف النظر عن التأثير الصلار .

٣ - تعتبر نتائج دراسات العلاقة بين التركيب والفاعلية مضللة إذا لم تأخذ في الاعتبار دراسات التثيل .

ولقد درست كذلك العلاقة بين التركيب والانهيار البيولوجي مع الإستراتزات والإنزيمات المؤكسدة في ميكروسومات كبد الفأر . ولقد ثبتت أهمية الإستراتزات في تثيل إسترات الكحوليات الأولى للسيكلوبروبان كربوكسيلك أسيد مع السلسلة الجانبية في الوضع trans ، مثل : الأيزوبيوتيل ، أو الداي هالومثيل على السيكلوبروبان (ك٣) . أما الـ MFO ، فهو يؤثر على تثيل الكحوليات الثانية ، ويقلل وجود مجموعة السيانو في الكحول بدرجة كبيرة معدل التحلل المائي الإنزيمي والمؤكسدة . ولقد وجد أن المعاملة المسبقة للحيوانات بمشبطات الإستراتزات أو الإنزيمات المؤكسدة تزيد من حساسية الحيوانات للتسمم بالبيرثرينات .

#### طريقة فعل البيرثرينات المصنعة

وتعمل البيرثرينات على تنبيه الجهاز العصبي المركزي ، وكذا الألياف العصبية الطرفية . ويؤدي هذا التنبيه إلى تكرار تفريغ وإطلاق الشحنات Repetitive discharges ، وعلى ذلك حدوث الشلل . وقد درست حديثاً ميكانيكية فعل البيرثرينات على الليفة العصبية ، وقد وجد أن البيرثرينات والإليفرينات تنبه أولاً الخلايا والألياف العصبية ، ثم تؤدي إلى إحداث الشلل لكل منها . وتسبب الإليفرينات عند معاملة بتركيزات منخفضة إلى زيادة الجهد السالب بعد الموجب Negative after potential ، والتي تلي قمة الجهد الموجب Spike action potential . وقد يرجع ذلك إلى تراكم بعض المواد المسببة لعدم الاستقطاب Depolarization حول الألياف العصبية . وتؤدي زيادة الجهد السالب إلى تكرار إطلاق الشحنات ، والتي تؤدي إلى حدوث حالة النشاط الفائق Hyperactivity ، والارتجافات Convulsion في الحشرات التي تعرضت للعبيد . أما مع التركيزات المرتفعة فتسبب البيرثرينات والإليفرينات وقف التوصيل العصبي الذي يحدث الشلل .

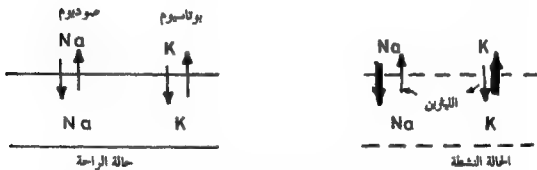
ويحتار الغشاء العصبي المكان الهام لإحداث الإثارة Excitation . وتحت ظروف التنبيه ، فإن الغشاء العصبي يزيد من مستوى توصيل الصوديوم والبوتاسيوم ، والذي يؤدي إلى إحداث الإثارة ، وينتاج الجهد الموجب . وهذه التغيرات في التوصيل العصبي تعتبر عمليات فيسيوكيميائية لا ترتبط

مباشرة بالتثبيط . وقد وجد حديثاً أن الإليثرين يؤدي إلى تثبيط زيادة التوصيل العصبي ، وبالتالي تؤدي إلى وقف التوصيل العصبي تماماً شكل (٤-٢) .

والآن ، وبعد الاستخدام المكثف للبيرثينات في مكافحة الآفات في مصر ومعظم بلدان العالم ، لا يمكن القول بوجود مكان واحد لإحداث الضرر مسئول عن التسمم والقتل بالبيرثينات . ويعتقد أن المواضيع البيوكيميائية تمثل الأمكنة الأكثر احتمالاً جنباً إلى جنب مع التأثيرات العصبية الأولى ، خاصة ما يتعلق منها بإنتاج الطاقة ، حيث أظهرت الدراسات الحديثة ( حسين ١٩٨٧ ) حساسية الميتاكوندريا صوديوم بوتاسيوم ، أدنوسين ثلاثي الفوسفاتيز عند معاملة يوقات بعوض الكيولكس ببعض البيورثينات المحلقة ، وذلك بمعدل أكبر من الميتاكوندريا مغنسيوم ، أدنوسين ثلاثي الفوسفاتيز .

#### التغيرات البيوكيميائية بفعل البيورثينات

مازال ارتباط التغيرات البيوكيميائية بفعل البيورثينات مجهولاً . وقد لوحظ أن إنزيم الكولين إستريز في الحشرات لا ينشط داخل جسم الحشرة ، بينما لوحظ تثبيط إنزيم السيستوكروم أوكسيديز خارج جسم الحشرة . وهناك بعض الآراء التي تشير إلى إطلاق مادة سامة من أعصاب العراصر المسممة بالبيرثينات أطلق عليها التوكسين العصبي النشط Neuroactive toxin ، وهذه المادة السامة تنتج من الأعصاب المسممة ذات النشاط القاتل ، وهي مسؤولة عن إحداث تنبيه عصبي لحثوث حالة الشلل .



شكل ( ٤ - ٢ ) : ميكانيكية فعل الليثينات على الألياف العصبية .

- يوضع حجم Na ، تركيز الصوديوم والبوتاسيوم المتخرج عبر الغشاء العصبي .
- توضح الأسهم سريان الأيونات .
- تعطل توصيلات كل من الصوديوم والبوتاسيوم في الحالة الشدّة للمصب بواسطة الإليثرين .

#### Nicotine

#### ٢ - النيكوتين

يعتبر النيكوتين سمّاً سامّاً وحساساً للحشرات ، كما أنه ميد قوى بالملامسة ، وهو أيضاً سم معدى قوى . ويعتبر النيكوتين سمّاً عصبيّاً

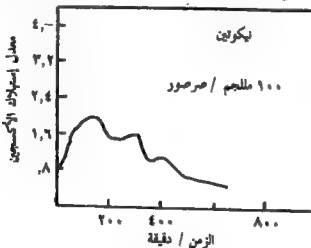
## أعراض التسمم في الحشرات

(أ) أعراض التسمم الخارجية : نفس أعراض السموم العصبية ، وتظهر بسرعة أكبر من البيرثرين بمحالى ١٠ مرات . وفي حالة برقات حرشية الأجنحة لوحظت حالة تقىء مرتبطة مع الارتجافات الشديدة قبل ظهور الشلل .

(ب) أعراض التسمم الداخلية : يقطن مكان التأثير لميد النيكوتين في الشبك العصبية Synapses بين الألياف العصبية الموجودة في العقد العصبية . ويسبب النيكوتين في الجرعات المنخفضة زيادة في سرعة التيارات العصبية ، بينما تتوقف القدرة في التركيزات العالية على التوصيل العصبي تماماً . وقد يحدث النيكوتين زيادة مضاعفة في عدد ضربات القلب ، يعقبها انخفاض وتوقف القلب قبل الموت . وتؤدي التركيزات المنخفضة إلى زيادة مؤقتة في ضربات القلب ، بينما تؤدي التركيزات العالية إلى توقف القلب تماماً . وقد وجد أن الأمراض المستولوجية تتلخص في غيب سيتوبلازم الأجسام الدهنية ، وتحلل جدر خلايا الأينوسايت .

## طريقة تأثير النيكوتين على الحشرات

يحتل تأثير النيكوتين اهتماماً كبيراً لوجود تشابه في تأثيره مع بعض التأثيرات الناتجة عن الأسيتيل كولين المسئول عن توصيل السيالات العصبية في مراكز الشبك العصبية . وما زال غير معروف إذا كان للنيكوتين تأثير على إنزيمات السيج العصبي ، فقد وجد أنه لا يؤثر على نشاط إنزيمات Dehydrogenase catalase المستخرجة من الجهاز العصبي المركزي . ويقال إن النيكوتين يدخل في نظام التأكسد والاختزال في الخلية العصبية Oxidation—reduction System . وقد وجد أنه عند شفاء العقدة العصبية المعاملة بالنيكوتين ، فإن معاملتها مرة ثانية لا يتسبب في وقف التوصيل العصبي ، أي تكون حالة مناعة للمعاملات التالية ، وهذا خلاف المبيدات الفوسفورية Anticholin esterase . كما لوحظ أن النيكوتين يؤثر على معدل استهلاك الأكسجين في الحشرات انظر الشكل (٤-٣) :



شكل (٤ - ٣) : معدل استهلاك الأكسجين في الصرصور الأمريكي الحقون بالنيكوتين .

### التأثير على الحيوانات الراقية

إن النيكوتين مبيد شديد السمية ، سريع المفعول ، يحدث الموت سريعاً خلال ٥ — ٣٠ دقيقة ، ويحدث التسمم عن طريق القم والجلد ( الجرعة القمية للفأر  $LD_{50} = ٦٠$  ملليجرام/كجم ، وبالنسبة للأرنب عن طريق الجلد  $= ٥٠$  ملليجرام/كجم ) ، وبالنسبة للقم ، فقد وجد أن أقل جرعة مميتة للإنسان هي ٦٠ ملليجرام/كجم ، ويحدث الموت بعد ٥ — ٣٠ دقيقة . ويمكن للنيكوتين أن يمتص خلال الجلد واللسان والعين ، وذلك بسرعة أكبر من امتصاصه خلال المعدة . كما أن أيجزته تمتزج بأنها تمتص خلال الرئة . وتظهر أعراض التسمم في صورة ( صناع — دوار — اضطراب في الرؤية أو الشم — ارتباك عقلي — فقدان في النشاط — سرعة في التنفس — ارتجافات ثم إغماء — صعوبة التنفس ، وأخيراً تشنج تعقبه الوفاة ) . ويحدث الموت كنتيجة للفشل في عملية التنفس .

### التسمم المزمن

لا يمثل مشكلة خطيرة ، حيث إن النيكوتين مادة قلوية طيارة سريعة الفقد من على النبات ، غير أن مخلفات أملاحه غير القابلة للتحلل المائي ( أو النيكوتين المرتبط ) تكون خطرة . ويمكن للجسم أن يتخلص من الجرعات غير المميتة بتحويل النيكوتين السام إلى مركبات غير سامة . وتحدث عملية الهضم بكثرة في الكبد ، وبقلة في الرئتين ، والكليتين ، والعضلات ، والمخ . ويتخلص الجسم من جميع النيكوتين ونواتج هدمه في حوالى ١٦ ساعة تقريباً من تعاطي المادة بإفرازه في البول .



### ملحوظة

يتم علاج التسمم بفسيل المعدة بمادة Tanin ( شاي قوى ) ، وتعاطى شاركول نشط ، أو برمنجنات البوتاسيوم .

### Rotenone

### ٣ - الروتينون

من السموم ذات الأثر البطيء على الحشرات . وهو يعمل كسم بالملامسة ، وسم معد ، وليس له تأثير مدخن . وهو سم عصبي .

### التأثير على الحشرات

تختلف طريقة دخول السم باختلاف طبيعة الحشرة ، فهو ينجح كسم بالملامسة في الحشرات الرخوة ، مثل المن ، بينما لا يؤثر كسم بالملامسة في الحشرات ذات الكيوتيكل الصلب ، مثل

الخنافس ، والتي تعتبر ذات حساسية عالية للبيرثرين . ويعتقن هذه الحشرات بالروتينون يحدث الموت ، ما يثبت أن الكيوتيكل المقيى هو العامل المسبب للمقومة . ويعمل الروتينون كسم فعال ليرقات حرشفة الأجنحة والخنافس ، ولو أنه في حالة يرقات Prodenia وجد أنه يمر خلال القناة الهضمية ، دون أن يعضم أو يمتص معظمه ، حيث لوحظ أن كمية السم التي تخرج من البراز تعادل الكمية التي تناولتها الحشرة .

### أعراض التسمم في الحشرات

#### ( أ ) الأعراض الخارجية

يظهر تتابع أعراض السمية في دودة الحرير وأى دقيق الخبازى عند معاملتها بالروتينون باللامسة على النحو التالى :

- ١ — اليومين الأولين : تحول وامتناع عن تناول الطعام .
- ٢ — من ٢ — ٦ أيام تسكن الحشرات .
- ٣ — من ٦ — ٨ أيام شلل مصحوب بارتخاء كامل للمعضلات .
- ٤ — يغمق لون الدم ، ويحج الجلد ، ويستمر نبض القلب ببطء ، ويحدث الموت تدريجياً بتآكل الأجزاء الخارجية للجسم ، وذلك قبل أن يتوقف القلب عن النبض . وقد تكون أسباب الوفاة نتيجة التأثير المثبط لميكانيكية التنفس .

#### ( ب ) الأعراض الداخلية

يظهر نقص في معدل استهلاك الأكسجين في الحشرات المسممة بالروتينون ، مثل : يرقات حرشفة الأجنحة ، والصراصير . وقد يرجع ذلك إلى انخفاض في ميكانيكية التنفس ، كما أن له تأثيراً على معدل ضربات القلب ( كما في الشكل ٤-٤ ) ، حيث يلاحظ في ديدان الحرير المعاملة بالروتينون الأعراض التالية :

- فترة الحمول Latent period تستغرق حوالى ٤٠ دقيقة وخلال هذه الفترة لا يلاحظ أى تأثير للسم ، ولكن نهاية هذه الفترة توضح انخفاضاً في معدل ضربات القلب عن الحالة العادية ( ٧٠ ضربة/دقيقة ) ( انظر الشكل ) .
- فترة التهيج Excitation period تستغرق حوالى ١٠ دقائق ، وفيها تكون الحشرة في حالة نشاط زائد . ويلاحظ أن معدل النبض غير منتظم .
- فترة عدم القدرة على تنسيق الحركات العضلية ( التخلج أو المزاج ) Ataxia period تستغرق ١٠ دقائق ، وفيها ينخفض معدل النبض إلى ٢٠ ضربة/دقيقة .
- فترة الشلل Paralysis period ، وفيها يستمر المعدل كما سبق ( ٢٠ ضربة/دقيقة ) ، ويظهر انخفاض مشابه في التنفس عند معاملة الروتينون لحشرة الصرصور الشرقى .

ويعتبر الروتينون مبيئًا عصبيًا مسببًا للشلل ، وقد وجد عند المعاملة بتركيزات عالية كافية لإحداث صدمة للذباب المنزلي توقف المخ ، وتحلل الألياف Fibrolysis ، وظهور فراغات في الخلايا العصبية .

### طريقة تأثيره

يتدخل في عملية تكوين مادة ATP ، وذلك عن طريق منع عملية الأكسدة اللازمة لتكوين هذه المادة . كما يرجع التأثير إلى توقف ميكانيكية التنفس كنتيجة لتأثير الروتينون على العضلات والأعصاب المتصلة بالجهاز القصى ، كما يبط الروتينون عمليات الأكسدة في الميتوكوندريا .

### تأثيره على الحيوانات الراقية

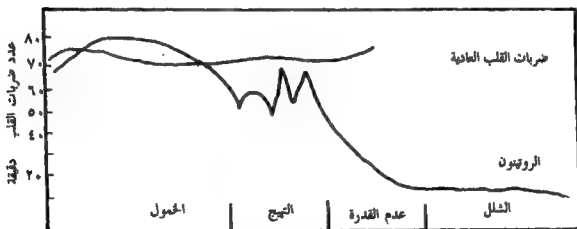
سميته للثدييات والحيوانات ضعيفة ، وتبلغ LD50 القمية للفئران ١٣٢ ملليجرام/كجم ، وهو سام للختاير ، وشديد السمية للأسمك . فالإنسان قد يتحمل جرعة منه عن طريق الفم تصل إلى ٢٠٠ ملليجرام/كجم . وهو غير سام عن طريق الجلد ، كما أنه يعتبر قليل الخطر عند تعاطيه عن طريق الفم . وتتوقف درجة السمية على الصورة الموجودة عليها ، فالخايل الزيتية أكثر سمية من المعلقات الخشنة . وتعتبر مادة الروتينون ذات تأثير تحذيرى لأعصاب الفقاريات ، ويكون أوضح تأثيراً على عملية التنفس .. ويمتاز السهم الحاد بالأعراض الآتية :

(أ) تنبيه يتبعه تثبط للجهاز التنفسى .

(ب) اختلال التوازن العضلى .

(ج) الموت نتيجة فشل التنفس .

و يسبب السهم الزمن تعفنًا في خلايا الكبد .



الزمن بعد المعاملة بالدقيقة

شكل ( ٤ - ٤ ) : تأثير الروتينون على ضربات القلب في بوقات دودة الحرير .

## ثالثاً : المبيدات الكلورينية

### Chlorinated hydrocarbons

تتميز المبيدات الكلورينية بقدرتها على الذوبان في الزيوت ، وعدم ذوبانها في الماء وحينما تذوب في الماء يمكن أن تمتص بسهولة خلال الجلد ، ويقل معدل الامتصاص عند استخدام المبيد في صورة صلبة . وتنتشر هذه المجموعة من المركبات بقدرتها على الذوبان بسهولة في جليد الحشرة ، وضعف نفاذها خلال جلد الحيوان .

ونظراً لقدرتها على الذوبان في الزيوت ، فإنها تتراكم في الأعضاء التي تحتوي على كميات كبيرة من الدهن ، مثل الكبد ، والكلية ، والطحال ، والغدة الجار كظرية ، كما أنها توجد في اللبن . وقد أظهر الفحص الذي يعقب الموت أن هناك مظاهر مرضية في الأعضاء التي تتجعد في دهم المبيد Detoxification Organ ، مثل الكبد ، وأيضاً في الأعضاء التي تتخلص من المبيد Elimination organ ، مثل الكلية . وتظهر علاقة المبيدات الكلورينية بالأنسجة التي تحوي الدهون ، مثل الجهاز العصبي .

أعراض تسمم حادة يمكن تلخيصها فيما يلي

- ١ — الهياج غير الطبيعي Hyper excitability
- ٢ — الأرق Insomnia
- ٣ — التشنجات المركزة والطرفية Central and peripheral convulsions ، والتي تؤدي إلى :  
(أ) زرقة البشرة الناتجة عن نقص الأكسجين في الدم Cyanosis  
(ب) الفشل في التنفس Respiratory Failure

بينما تظهر أعراض التسمم المزمن على النحو التالي

- ١ — التهييج المعوي Gastro-intestinal irritation
- ٢ — فقد الشهية Anorexia
- ٣ — غثيان أو دوار Nausea
- ٤ — النقص في الوزن Loss of weight
- ٥ — الإجهاد Fatigue
- ٦ — الأنيميا Hypochromic anemia
- ٧ — الصداع Headache

كما تؤدي هذه المبيدات إلى حساسية القلب للتبييه السميثولي ، والذي ينتج غالباً بتأثير هرمون Epinephrine . ويوضح الجدول (٤-٧) الجرعات المميتة Fatal doses لبعض المبيدات الكلورينية العضوية .

ولم نعرف بعد أى مضادات للتسمم بالسموم الكلورينية العضوية . وعموماً .. يجري غسيل المعدة Stomach lavage ، كما يتم تناول المسهلات Cathartic ، مثل : الزيوت المعدنية ، وكبريتات

جدول ( ٤ - ٢ ) : الجرعات المميتة عن طريق الفم والجلد لبعض المبيدات الكلورية .

المبيد	الجرعة القمية الحادة LD50 مللجم/كجم	الجرعة الجلدية الحادة LD50 مللجم/كجم
Bulan	٣٠٠	-
DDT	٤٠٠	-
DDD	٣٠٠٠	-
DFDT	١٠٠٠	-
Dilan	١٠٠٠	-
Kelthane	٦٦٨ - ٨٤٢	١٨٧٠ ( الأرناب )
Methoxy chlor	٦٠٠٠	-
Neotran	٥٠٠٠	-
Ovotran	٢٠٠٠	-
Pertthane	٨١٧٠	-
Proilan	٤	-
Tedion	>١٤٧٠٠	>١٠٠٠٠ ( الأرناب )

الصوديوم لمنع امتصاص السم في الأمعاء . وعند حدوث التشنج يحقن المصاب بمادة Pentobarbital في الوريد لوقف التشنج ، كما يتم تناول جرعات كبيرة من الفيتامين كمصدر غذائي غني بالبروتين والكربوهيدرات والكالسيوم . ونظراً لسمية هذه المجموعة الشديدة ضد الثدييات وميلها للتخزين في الأنسجة الحيوانية وتضخمها البيولوجي بالإضافة إلى بقائها البيئي العالي ، فهناك محاذير وقبود شديدة على استخدامها .

مآذج للسمية النوعية لبعض مبيدات هذه المجموعة

١ - ال د.د.ت D.D.T

يعتبر ال د.د.ت سما عصيباً بطيء التأثير نسبياً في القتل ، وهو فعال جداً ضد الحشرات ذات الهيكل الكيتيني Chitinous skelton ، مثل البعوض ( يرقات وحشرات كاملة ، والذباب ، والفراشات ، ويتم رشه على السطوح ، وله أثر باق يمتد لمدة ٦ أسابيع على الأقل ، وهو مبيد بالملامسة يتحصن خلال التجليد ، ولا يعتبر التجليد حاجزاً واقعياً لدخول المبيد ، حيث إن الجرعة الدسامة عن طريق الملامسة تعادل الجرعة السامة اللازمة بالحقن ، بالإضافة إلى ذلك .. فإن مادة



الكيتين لها قابلية للتوافق وامتصاص الـ د.د.ت ، ومن هنا ، فإن درجة الحساسية أو المقاومة لهذا المركب ترجع إلى وجود أو غياب مادة الكيتين في الأنواع المختلفة من الحشرات ، كما أن حجم المساحة المعرضة من الكيوتيكل تأثيراً هاماً في درجة سمية الـ د.د.ت للحشرات ، حيث تتناسب نسبة الموت طردياً مع المساحة المعاملة بالمبيد . ومن المعروف أن مبيد الـ د.د.ت ينتقل بعد تحلله للجليد إلى الجهاز العصبي الطرفي .

## Mode of action of DDT

طريقة تأثير مركب الـ د.د.ت على الحشرات

هناك الكثير من النظريات التي تفسر طريقة فعل الـ د.د.ت ومشاياته . وأهم هذه النظريات

هي :

١ — يختار الجهاز العصبي العضلي ومراكز النقاء الأعصاب ( الشبكات العصبية ) هي أهم أماكن تأثير الـ د.د.ت ، كما لوحظ أن محلول الخلايا العصبية قد تتأثر أيضاً بالمبيد تحت ظروف التركيزات المتوسطة .

٢ — لم تظهر الدراسات البيوكيميائية أى تداخل واضح للـ د.د.ت مع النظام الإنزيمي التخصصي . وقد أوضحت الدراسات الخاصة بالنشاط الكهربي للأعصاب المعاملة بالـ د.د.ت أن الموت يرجع إلى الخلل في أداء الجهاز العصبي الوظيفي ، حيث يؤدي الـ د.د.ت إلى زيادة حدة التيارات العصبية المتجهة إلى الجهاز العصبي المركزي ، والتي تنبه الخلايا العصبية الحركية بشكل غير طبيعي ؛ مما يؤدي إلى عدم التوافق في النشاط العصبي الحركي ، والذي يتناسب طردياً مع تركيز المبيد .

٣ — اقترح أن الـ د.د.ت ومشاياته تعمل على إذابة السطح الليبيدي للمحور العصبي ، مما يؤدي إلى تشويه الغشاء المسلول عن النشاط اللاناق .

٤ — لوحظ أن مركب الـ د.د.ت يؤدي إلى نقص نفاذية أيون الكالسيوم داخل العصب ، كما أن زيادة أيونات الكالسيوم في الوسط تضاد سمية مركب الـ د.د.ت ، وبالتالي فإن نقص أيونات الكالسيوم تشابه تأثير الـ د.د.ت ، حيث إن استمرار خروج السوائل العصبية يتناسب عكسياً مع تركيز أيونات الكالسيوم .

٥ — أشار البعض إلى أن الـ د.د.ت يرتبط بليوبيروتين الغشاء العصبي .

٦ — من أهم نظريات تفسير فعل الـ د.د.ت هي التي تشير إلى أن الـ د.د.ت يزيد الجهد السالب بعد الموجب ، والذي يرتبط بانبعث البوتاسيوم في العواصر والتدنيات ؛ مما يؤدي إلى تثبيط انطلاق البوتاسيوم . وقد ظهر أن التركيز العالي للبوتاسيوم يقلل من فعل الـ د.د.ت على العصب . كما أن مركب الـ د.د.ت يزيد من نفاذية أيون البوتاسيوم في الجهاز العصبي للصرصور .

٧ — أشار Holan عام (١٩٦٩) إلى أن نشاط الـ د.د.ت يعتمد على شكل الجزء ، حيث تربط الحلقة العطريتان للمركب بالجزء البروتيني من غشاء المحور العصبي ، بينما يتداخل الجزء القمي ، والذي يحوى مجموعة (cd3) ، مع التوصيل العصبي الطبيعي للمحور .

٨ — هناك توافق أو تجاذب بين الـ د.د.ت وكولسترول الأنسجة ، والذي يوجد في صورة معقدة مع بعض الليبيدات الموجودة في الخلية العصبية ، مما يسبب حالة الهياج . Excitability .

٩ — تشير بعض النظريات إلى أن الـ د.د.ت يبطئ بطريق غير مباشر فعل إنزيم السيوكروم أكسيداز Cytochrome oxidase ، والسكسنيك ديهيدروجيناز Succinic dehydrogenase .

١٠ — أشار Koch عام ١٩٦٩ إلى أن قدرة الـ د.د.ت على تثبيط إنزيمات ATP ترجع إلى عدم التوازن الأيوني الذي يحدث التسمم العصبي .

١١ — هناك نظرية تشير إلى أن حقن دم الحشرات والحيوانات المسمم بمبيد الـ د.د.ت في حشرة أخرى غير معاملة يؤدي إلى موتها ؛ مما يظهر وجود مواد سامة في الدم . واقترح أن هذه المواد هي كارتينين Carnitine ، داي تروبتين Dyterobetaine ، والكربتوتين Cretobetaine ، إلا أن هذه المواد السامة يمكنها أن توجد في دم الحشرات المسممة بمركبات أخرى ، مثل الديلترين .

أعراض تسمم الحشرات بالـ د.د.ت

(أ) أعراض التسمم الخارجية

تدل الأعراض النموذجية للتسمم بالـ د.د.ت في الحشرات على أن التأثير يكون على الجهاز العصبي ، ويظهر تتابع الأعراض على النحو التالي :

- ١ — ارتجافات في جميع أجزاء الجسم والأطراف تسمى DDT-titters .
- ٢ — عدم انتظام الحركة ، أو قد تنتظم للدرجة أن إحداث أى صوت أو حركة غلجاجة يؤدي إلى إظهار نشاط غير عادى على الحشرة ، بحيث تقلب الحشرة على ظهرها ، ثم تسعى مرة ثانية في حركات متتابة ، حتى تفشل الحشرة في الاستواء ، كما تفقد السيطرة على أرجلها .
- ٣ — تظل الأرجل في رجفات سريعة ، وينبض القلب حتى الموت الذى يتم عادة بعد ٢٤ ساعة من بداية ظهور الأعراض . وعموماً .. فإن التسمم باللامسة يؤدي إلى سرعة موت الحشرة ( ١٢ ساعة ) ، بالمقارنة بالتسمم عن طريق المعلقة ( ١٧ — ٤٢ ساعة ) .

## ( ب ) أعراض التسمم الداخلية

تظهر نتيجة التسمم بالـ د.د.ت مجموعة من الأعراض المرضية ، معظمها ينصب على الأعصاب ، منها :

- ١ — ذوبان جزئى فى مجرى الألياف العصبية .
- ٢ — تحلل الأنوية فى المخ والعقد العصبية الصدرية ، وكلنا تكتل كروماتين الأنوية فى الألياف العصبية .
- ٣ — تكسر وتحلل أجسام جولجى فى الخلايا العصبية عند مرحلة الصرع ، وتختفى هذه الأجسام بعد الموت .
- ٤ — لوحظ أن مركب الـ د.د.ت يزيد من استهلاك الأكسجين بشكل حاد فى جميع الحشرات التى تمت حراستها . ويرتبط زمن حدوث أقصى زيادة فى الاستهلاك مع أعلى مستوى فى شدة الارتجافات ، ويرجع ذلك إلى أن النشاط العضل الزائد الناتج من الفعل العصبى الحاد نتيجة المعاملة بالـ د.د.ت يحتاج إلى معدلات عالية من الأكسجين .

## Mammalian toxicity of DDT

### سمية الـ د.د.ت للتدييات

يحدث التسمم بالـ د.د.ت نتيجة لدخول المبيدات فى الجسم ، إما عن طريق الفم ، أو الجلد ، أو التنفس ، وبذلك تختلف الجرعة السامة باختلاف طريقة الدخول . وعموماً .. فإن الجرعة السامة عن طريق الجلد توازى ٤ أمثال الجرعة السامة عن طريق الفم ، كما تختلف الجرعة باختلاف نوع الحيوان ، وكذلك باختلاف الخواص الطبيعية للمادة .

### ( أ ) التسمم عن طريق الفم

تقدر الجرعة LD<sub>50</sub> الحادة عن طريق الفم Acute oral للإنسان بحوالى ١٥٧ ملليجرام/كجم ، بينما تصل إلى ٢٥٠ ملليجرام/كجم فى الفئران ، حيث إنها تعتبر أكثر الحيوانات حساسية . علاوة على ما سبق .. فإن كمية الجرعة السامة تختلف حسب نوع الغذاء ، حيث تزداد السمية وتنخفض الجرعة السامة فى الأغذية الدهنية ، وذلك لقدرة المبيد على اللويان فى الدهون .

### ( ب ) التسمم عن طريق الجلد

تقدر LD<sub>50</sub> لإناث الفئران ٢٥١٠ ملليجرام/كجم . ويحدث التسمم بمبيد الـ د.د.ت عن طريق الجلد إذا عومل على حالة محلول زيتى ، أو مذاب فى مذيب عضوى ، حيث يمكن للمادة أن تمتص خلال الجلد ، فى حين أن مساحيق التعفير تكون غير سامة . وعموماً .. يعتبر الـ د.د.ت أقل المبيدات الكلورينية العضوية سمية على التدييات عن طريق الجلد ، حيث إن تركيز ٨٪ من الـ د.د.ت فى صورة مستحلب لم يسبب أى ضرر لحيوانات المزرعة فى حين أن مثل هذا التركيز فى مبيدات كلورينية أخرى ، مثل الكلوردان ، والتوكسافين ، والليندين قد يؤدى إلى الموت .

#### ( ج ) التسمم عن طريق التنفس

تعتبر الأضرار الناتجة عن استنشاق الـ د.د.ت غير هامة ، حيث إن التركيز اللازم لإحداث التسمم هو ٢٠ ملليجرام/لتر . وهذا التركيز يوازي ٤٠٠٠ التركيز اللازم لمكافحة الحشرات ( ٠,٠٠٥ ملليجرام/ لتر ) .

#### أعراض التسمم بالـ د.د.ت في الثدييات

لا يؤدي مسحوق الـ د.د.ت إلى تهيج الجلد ، إلا إذا امتص خلال الجلد مذاب في Dimethyl phthalate ، أو الزيوت المعدنية . ولا يؤثر استنشاق الرش المحتوي على ٥٪ د.د.ت لمدة ٥ أيام على الإنسان . ويمتص حوالي ٥٠ — ٩٠٪ من المبيد الموجود في محلول زيتي خلال القناة الهضمية ، ويتحول حوالي ٧٥ — ٨٠٪ من الـ د.د.ت الممتص إلى DDA ، ويتخلص منه في البول بعد حوالي ٢٠ يوماً . وقد تتراكم متبقيات الـ د.د.ت في الدهن على صورة DDT أو DDE ، وبعد حوالي ٣ أشهر يظل ٥٠٪ من المبيد المتراكم موجوداً . وإذا استمر التعرض للـ د.د.ت ، يتوقع أن يتراكم المبيد أو ممتلكاته في الدهن . ويعمل الـ د.د.ت في الثدييات كسم للنخاع الشوكي Cerebrospinal poison ، وذلك عكس تأثيره على الحشرات ، حيث يتداخل في نقل أيون الكالسيوم على سطح المصب ، كما يمنع أو يبطئ نظم إنزيمات الأكسدة والاختزال .

#### ( أ ) أعراض التسمم الحاد

في حالة الجرعات الكبيرة تظهر أعراض التسمم بعد ٣٠ دقيقة ، وأحياناً بعد ٢ — ٣ ساعات . وتظهر أعراض التسمم الحاد على النحو التالي :

- ١ — فقدان الشهية Anorexia .
- ٢ — نقص الوزن Loss of weight .
- ٣ — الهياج الزائد Hyper excitability .
- ٤ — ارتجافات وتشنجات Tonic & clonic Convulsions .
- ٥ — شلل Paralysis .
- ٦ — الموت نتيجة لعدم القدرة على التنفس Death by respiratory failure .

وتقدر الجرعة المميتة للإنسان بحوالي ٣ جم ، وتتميز أعراض التسمم الحاد في الثدييات إلى اضطراب الجهاز العصبي المركزي ، حيث يبدو أن المخيخ والمراكز الحركية العليا في منطقة القشرة الخفية تمثل مراكز التأثير .

#### ( ب ) أعراض التسمم المزمن

يمثل التسمم المزمن بمركب د.د.ت خطراً كبيراً ، فعند تغذية الفئران بجرعة قدرها ٥ — ١٠ أجزاء في المليون تؤدي إلى ظهور تغيرات ميكروسكوبية في الكبد ، حيث تظهر البقع السوداء نتيجة

موت خلايا النسيج Necrosis مع تحلل المخيخ . كما يقل عدد كرات الدم البيضاء ، بالإضافة إلى زيادة وزن الكبد بنسبة ٤٠٪ . علاوة على ذلك .. فقد يظهر تأكل في العضلات مع تحلل الغدد الدرقية وتلف المبايض . وقد يظهر الـ د.د.ت أو مشتقاته في اللبن أو البول .

وتظهر أعراض التسمم المزمن الخارجية على النحو السابق ذكره عند الحديث عن المبيدات الكلورينية بوجه عام .

وقد أوضح التقدير الكمي وجود متقيات الـ د.د.ت على النحو التالي :

التفاح والكمثرى = ٢٥ جزءاً في المليون .

اللحم = ٧ أجزاء في المليون .

اللحم المحتوى على الدهن = ٦٨ جزءاً في المليون .

الزبدة = جزءان في المليون .

### Methoxy chlor

### ٢ - الميوكسى كلور

أحد مشابهات الـ د.د.ت ، وهو أقل منه سمية ، أى أنه أكثر أماناً . وتقدر LD<sub>50</sub> للفئران بحوالى ٦٠٠٠ جم/كجم . تبلغ سميته  $\frac{1}{4}$  سمية الـ د.د.ت ضد الثدييات ، ولا يتوزن بدرجة واضحة في الأنسجة الدهنية . وقد يرجع إلى هدم المركب وتحلله في جسم الحيوان . وأعراض التسمم هى نفسها أعراض التسمم العامة للمركبات الكلورينية .

### Rhothane

### ٣ - الروثان

تبلغ سميته  $\frac{1}{9}$  سمية الـ د.د.ت في حالة التسمم الحاد ، و  $\frac{1}{4}$  سمية الـ د.د.ت في حالة التسمم المزمن ، ويتوزن في الدهن بتركيزات أعلى من الـ د.د.ت ، ويتحول إلى DDA ، ويتخلص منه في البول ، ويسبب اضمحلال وتحلل قشرة غدة الأدرينال .

### BHC

### ٤ - سادس كلوريد البنزين

تبلغ الجرعة LD<sub>50</sub> القمية في الفئران ٨٨ — ٩١ مللجم/كجم . ولها المركب أربعة مشابهات . والمشابه جاما (Lindane) أهم هذه المشابهات ، ويوجد بنسبة ١٠ — ١٢٪ ، وهو أكثر سمية عن غيره من المشابهات ، ويمتص أساساً خلال الجلد والمعدة ، وليس له صفات الثبات السمية . وهو أكثر أماناً من الـ د.د.ت ، بينما تبلغ سميته حوالى ٥ مرات قلة الـ د.د.ت ، و١٨ مرة قلة البيرثرين . ويبدو أن تأثيره يكون على الجهاز العصبي المركزي في الحشرات . ويسبب سادس كلوريد البنزين الأعراض التالية للثدييات :

١ — تقلص عضلى متقطع Intermittent muscle spas

٢ - غثيان أو دوار Nausea .

٣ - تشنجات Convulsions .

٤ - القشل في التنفس Respiratory Failure .

وتختلف أعراض سمية مشابهاً BHC في الثدييات ، حيث يسبب اللدین تشنجات وحساسية فائقة متبوعة بغيوبة Coma . أما المشابهة (g) (s) فهو يسبب غيبوبة ، دون أن ينيه الجهاز العصبي المركزي . وتظهر أعراض التسمم باللدين بعد ١ - ٢ ساعة ، ويتبعه الموت بعد ٢٤ ساعة . ويتم التخلص من اللدين في البول والبراز ، ويظهر أيضاً في اللبن . ويتم التخلص من تركيزات في حدود ١٠٠ - ٥٠٠ جزء في المليون بعد أسبوعين . ويسبب التسمم باللدين تغيرات باثولوجية في الكبد . وقد يسبب تمحلاً للفتوات الكلوية ، والمثانة البولية ، والمعدة ، والقناة الهضمية ، والقلب ، وقد يحدث نزيفاً للثة .

### Chlordane

#### ٥ - الكلوردان

يفقد المبيد سميته بعد الرش بحوالي ١٢ أسبوعاً . تبلغ سميته حوالي  $\frac{1}{4}$  سمية الـ D.D.T. وتظهر الأعراض بعد حوالي ٤٥ دقيقة في صورة :

( وتبلغ LD<sub>50</sub> القمية في الفئران ٤٥٧ - ٥٩٠ ملليجرام/كجم ) :

١ - فقدان الشهية Anorexia .

٢ - العمى Blindness .

٣ - عدم القدرة على تنسيق الحركات العضلية Ataxia .

٤ - تشنجات Convulsions .

٥ - زرقة البشرة الناشئة عن نقص الأكسجين Cyanosis ، ويحدث الموت في أغلب الأحوال بعد ٣ - ٤ أيام . وإذا تمكن الحيوان من أن يتحمل الجرعة المميتة لمدة ٦ أيام ، فإنه قد يتمكن من الشفاء .

### Heptachlor

#### ٦ - الهبتاكلور

وتبلغ سميته حوالي ٤ - ٥ مرات سمية الكلوردان ، ومتبقياته أقل خطورة . وتصل الجرعة القمية الحادة للفئران حوالي ١٠٠ - ١٦٢ ملليجرام/كجم ، بينما تبلغ الجرعة الحادة عن طريق الجلد LD<sub>50</sub> للفئران ١٩٥ - ٢٥٠ ملليجرام/كجم .

### Aldrin

#### ٧ - الألدرين

تبلغ LD<sub>50</sub> الحادة القمية ٦٧ ملليجرام/كجم . ويسبب المبيد هياجاً للقناة الهضمية Gastro intestinal irritation ، وإسهالاً Diarrhea ، واختلالاً حركياً Incoordination ، والتبجح الزائد

Hyperirritability، والتشنج Convulsions، ثم الموت Death. وتظهر هذه الأعراض بعد حوالي ١ — ٤ ساعات من الحقن بالجرعة المميتة، وتحدث الوفاة بعد ٢٤ ساعة. ويمتص هذا المركب خلال الجلد، ويسبب تسمماً زمنياً مصحوباً بعفن في الكبد، وتحلل الكلى، والمخ، واحتقان الشعب الهوائية Pulmonary congestion، والاستسقاء Edema.

## Dieldrin

### ٨ - الديلدرين

تبلغ الجرعة القمية الحادة LD<sub>50</sub> للفئران ٤٦ ملليجرام/كجم، بينما تبلغ الجرعة الحادة عن طريق الجلد LD<sub>50</sub> ١٠٠ — ١٠٢ ملليجرام/كجم. وأعراض التسمم المزمن هي: فقد الشهية، ونقص الوزن، وتشنجات.

## Endrin

### ٩ - الإندرين

الجرعة القمية الحادة LD<sub>50</sub> للفئران تبلغ ٧,٥ — ١٧,٥ ملليجرام/كجم، بينما تبلغ الجرعة الحادة عن طريق الجلد LD<sub>50</sub> ١٥ ملليجرام/كجم. ولذا يعتبر الإندرين أكثر سمية للثدييات من الديلدرين. ونظراً لسميته العالية يحظر استخدامه في كثير من الدول. ونظراً لقلّة ذوبانه في الماء، فإن متبقياتّه تستمر لفترة طويلة على النبات.

## Octachloro comphene (Toxaphene)

### ١٠ - التوكسافين

الجرعة القمية الحادة للفئران عن طريق الفم LD<sub>50</sub> = ٨٠ — ٩٠ ملليجرام/كجم، والجلدية ٧٨٠ — ١٠٧٥ ملليجرام/كجم، وهو أكثر المبيدات الكلورينية قدرة على إحداث التسمم الحاد، وأقلها في إحداث التسمم المزمن. وقد يرجع ذلك إلى هدم المركب في الكبد، وإفرازه في البول واللبن. ويمكن تلخيص أعراض التسمم في زيادة إفراز اللعاب، والارتجافات، والتشنجات، ثم الموت نتيجة عدم القدرة على التنفس. وتظهر التغيرات التشريحية في صورة تحلل الكلى وفصوص الكبد، وكذا تقع الكبد وتعفنه. وتظهر هذه الأعراض بعد ساعة من الحقن، ثم يحدث الموت بعد ٤ — ٢٤ ساعة بعد تعرض الحيوان للجرعة المميتة.

## Organophosphorus insecticides

### رابعاً : المبيدات الفوسفورية العضوية

تعتبر من أكثر مجاميع المبيدات الحشرية فاعلية ضد الحشرات. وأول من اكتشفها العالم الألماني Gerhard Schrader، حيث لاحظ الخواص الإيذاية لهذه المجموعة، وذلك خلال الحرب العالمية الثانية. وقد اشتقت سلسلة من المركبات الفوسفورية العضوية أطلق عليها (G-gases)، أو غازات الأعصاب Nerve gases. ومن حسن الحظ لم تستعمل هذه الغازات خلال الحرب العالمية الثانية، وإنما استخدمت بعد ذلك في مجال مكافحة الآفات.

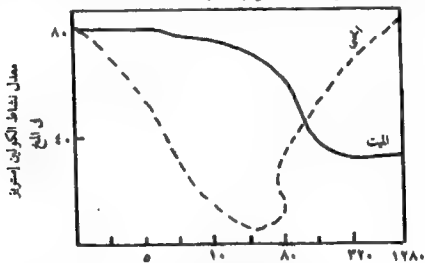
### تأثير المبيدات الفوسفورية العضوية على الحشرات

تعتبر المبيدات الفوسفورية العضوية سموماً عصبية، وتمتاز بأنها ذات تركيب كيميائي متشابه،

إذ يمكن اعتبارها مشتقات حمض الفوسفوريك ، وعلى ذلك — فإن تأثيرها على الحشرات متشابه إلى حد كبير ، فهي سريعة المفعول ، كما يمكنها أن تنفذ خلال جميع المنافذ ( الفم — الجلد — الثغور التنفسية ) ، وتنقل في جسم الحشرة خلال الدم . والجهاز الحساس الذي يتأثر بالمبيد الفوسفوري ، والذي يبدو أن تثبيطه يؤدي إلى موت الحشرة هو إنزيم الكولين إستريرز Cholin esterase . وعليه .. فإن درجة كفاءة المبيد تتوقف على قدرته على إيقاف عمل إنزيم الكولين إستريرز .

وتظهر أعراض التسمم من النوع الكوليني Cholinergic بمجرد ملامسة المبيد للحشرة في صورة :

- ١ — زيادة في التنفس .
- ٢ — زيادة في معدل ضربات القلب .
- ٣ — حركة نشاط غير طبيعي .
- ٤ — الارتجافات .
- ٥ — الهياج .
- ٦ — الشلل .
- ٧ — الموت ، والذي قد يتم خلال ساعات ، حيث ينخفض مستوى الكولين إستريرز بثبات بعد ساعة من المعاملة ، ثم يرتفع مستواه مرة أخرى ، وبثبات في حالة الحشرات التي تنجو من الموت إلى أن يصل إلى مستواه الطبيعي كما في الشكل (٤-٥) .



شكل ( ٤ - ٥ ) : معدل تثبيط إنزيم كولين إستريرز في الذباب المنزلي الميت والذي نجا من الموت بعد المعاملة بالملايون بمجموعة LD<sub>50</sub> .

ملحوظة

قد يكون اختلاف سرعة نفاذ المبيد داخل جسم الحشرة عاملاً في مقاومة الحشرة للموت ، ولو أن جليد الحشرة لا يعتبر حاجزاً في طريق نفاذ الباراثيون إلى جسم الحشرة ، وهو يشبه الـ د.د.ت



في ذلك ، حيث إن الجرعة الفاتلة عن طريق الملامسة = الجرعة الفاتلة عن طريق الحقن .

### طبيعة فعل المبيدات الفوسفورية العضوية

#### Mode of action of Organophosphates

يعمل إنزيم الكولين إستريز على سرعة التحلل المائي للأستيل كولين (ACh) Acetylcholine ، والذي يفرز من نهايات الأعصاب ، ويكون مسئولاً عن نقل السيالات العصبية خلال مراكز الاشتباك العصبي . وإذا استمر تراكم إفراز الأستيل كولين ، فإنه يؤدي إلى حدوث خلل في نظام النقل العصبي ، نتيجة لزيادة حدة وقوة السيالات العصبية ، مما يؤدي إلى الموت .

وترجع سمية الثدييات نتيجة التعرض لمركبات مضادة لإنزيم الكولين إستريز ، مثل مركب DFP ، إلى تراكم الأستيل كولين . وتسلك المبيدات الفوسفورية العضوية في نشاطها الإبادي للحشرات نفس الطريق ، حيث تثبط إنزيم الكولين إستريز في الحشرات ، والذي أثبت وجوده في الأنسجة العصبية للحشرات . ويوجد هذا الإنزيم بكميات كبيرة في الحشرات ، بالمقارنة بالثدييات ( الكمية منسوبة للوزن ) . وحتى الآن من الصعب إجراء دراسات كمية لطبيعة التفاعل بين الإنزيم والمثبط . وقد يرجع ذلك إلى عدم التوصل إلى الإنزيم في صورة نقية تماماً . وهناك بعض الإستريزات بخلاف الكولين إستريز تثبط بفعل المبيدات الفوسفورية العضوية ، ومنها : الكيموتريسين Chymotrypsin ، والإنزيم المحلل للبروتين Proteolytic enzyme .

#### فعل إنزيم الأستيل كولين إستريز .

يوضح الشكل التخطيطي (٤-٦) كيفية قيام إنزيم الأستيل كولين إستريز بوظيفته ، وفيه يكون الإنزيم E والمادة الخاضعة ( الأستيل كولين ) S معقد ES ، والذي ينفصل إلى الكولين ، و Acetyl enzyme EAC . وفي المرحلة الأخيرة يحدث تحلل مائي ، مع إعادة تكوين الإنزيم مرة ثانية بالإضافة إلى المخلات ، والذي يكون مع الكولين مرة أخرى مركب الأستيل كولين .



شكل ( ٤ - ٦ ) : رسم تخطيطي لوظيفة إنزيم الكولين إستريز .

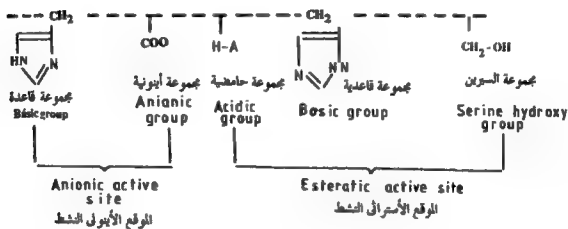
ويحتوي المركز النشط للإنزيم على موقعين نشطين :

(أ) الموقع الأنْيوني Anionic site : وهو موقع يحمل شحنة سالبة ، ويربط الجزء الكاتيوني

Cationic part للمادة الحافضة بقوى تسمى Coulomb Forces وهى فى العادة مجموعة

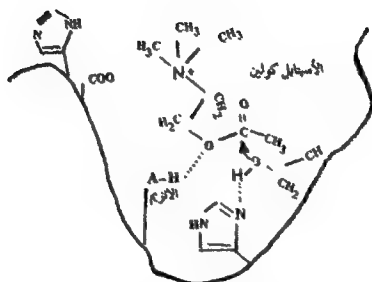
كربوكسيل لحمض أمينى تركيبه العام Amino dicarboxylic acid .

(ب) الموقع الإستراتى Esteratic site : ويحتوى هذا الموقع على مجموعة كحول ( للحمض الأمينى المتحول Serine ) مع حمض نشط وجميع قاعدية . وتكون الجاميع القاعدية غالباً حلقات إيميدازول . وبأخذ شحنة البروتون ، فإن حلقة من حلقات الإيميدازول تنشط كحول الحمض الأمينى السيرين إلى تكوين قادر على أن يحدث له عملية أستلة Acetylation . وبعد أن يحدث التغير الشكلى فى الموقع النشط تقوم حلقة ثانية من الإيميدازول بتسهيل التفاعل مع جزيء الماء . وتكون النتيجة وجود أيون هيدروكسيل يعمل على حفظ التحلل المائى لأستيل السيرين . أما المجموعة الحامضية فى الجزء الإسترازى ، فلم يحدث بعد دورها ، وإن اقترح أن يكون دورها مماثلاً لإعطاء أكسجين الإستر فى مركب الأستيل كولين شحنة البروتون . وعموماً .. يمكن القول إن الموقع الإستراتى هو المسئول عن تحليل مادة التفاعل شكل (٧-٤) .

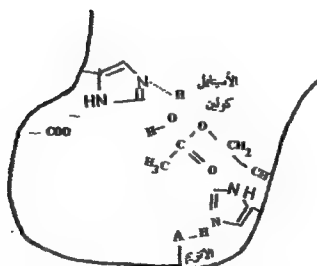


شكل ( ٤ ٧ ) : تركيب الأستيل كولين إستريز

ويوضح الشكل (٨-٤) معقد الإنزيم والمادة الحافضة ( الأستيل كولين ) ES كما يوضح الشكل (٩-٤) عملية التحلل المائى لإنزيم الكولين إستريز الذى حدث له عملية أستلة Acetylated AchE .



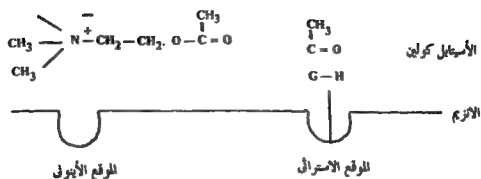
شكل ( ٤ - أ ) : تكوين معقد من الإنزيم ومادة الفاعل .



شكل ( ٤ - ب ) : المعقد الناتج للإنزيم الكولين إستريز الذي حدثت له عملية استتلا .

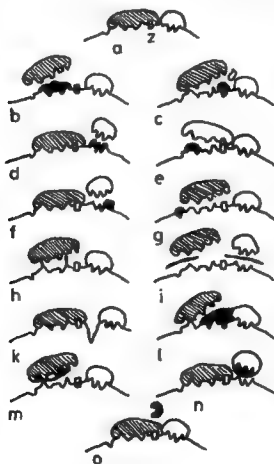
والشكل (٤-١٠) يوضح كيفية تفاعل الليط ( المييد ) مع الإنزيم ، وهي مأخوذة عن Leyden و Webb ١٩٦٣ .

وفي تصور العالم ليدن ويب تمثل X ، Y ملائين وسيطتين ، أو مادة وسيطة واحدة ومراقباً



شكل ( ٤ - ١٠ ) : كيفية تفاعل القطب مع الإنزيم

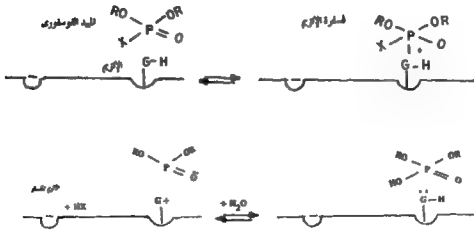
إنزيميا ، بينما Z عبارة عن عامل مساعد ليس من الضرورة وجوده ، مثل أيون أحد المعادن الذى يساهم فى ارتباط الوسيط الكيميائى على سطح الإنزيم . وفى جميع الحالات تمثل المادة المثبطة بجزءه مظلل بالسواد كما فى الشكل ( ٤ - ١١ ) .



شكل ( ٤ - ١١ ) : كيفية إيقاف وظيفة الإنزيم الأستاتيل كولين إستريز .

والحالة (a) تمثل التفاعل الإنزيمى العادى مع الوسيط الكيميائى فى غياب المثبط أو المادة السامة .  
 والحالة (b) تمثل ما يحدث مع مثبط ذى تركيب كيميائى وصفات تماثل الوسيط الكيميائى ،  
 مما يسمح للمثبط أن يحل محل الوسيط على سطح الإنزيم . أما الحالة (c) حدث إحتلال لجزء بسيط  
 من سطح الإنزيم بما يتأثر مع تركيب المثبط . وليس من الضرورى أن يحدث تعطيل مباشر للمراكز  
 النشطة على سطح الإنزيم ، كما فى التصور (a) ، حيث يكسر المثبط الروابط الأيروجينية اللازمة  
 للتفاعل العادى . والتصورات من a وحتى c تمثل احتمالات التداخل بين المادة المثبطة ومعد الإنزيم  
 والوسيط الكيميائى . وجميع هذه التصورات قد تحدث بصورة جزئية أو كلية ، ويتوقف ذلك على  
 مقدرة المثبط نفسه على تطابق الترتيب الخاص بالوسيط الكيميائى ، والمرافق الإنزيمى ، والعامل  
 المساعد . وقد يكون التثبيط عكسياً أو غير عكسى . وهذه الاحتمالات كلها تقع فى نطاق الاجتهاد  
 العلمى ، وليست جميعاً قاطعة الحلوث .

وشكل (٤-١٢) التالى يوضح خطوات تفاعل الإنزيم مع المبيدات الفوسفورية العضوية . ففى  
 المرحلة الأولى يتكون معقد من الإنزيم والمركب الفوسفورى ، ثم تحدث فسفرة للإنزيم ، ويطلق  
 عليه « الإنزيم المفسفر » . وفى النهاية يهاجم جزء الماء الإنزيم المفسفر ، محدثاً التحلل المائى .  
 ويرجع الإنزيم لحالته الطبيعية بأخذ ذرة الأيلروجين ، بينما يتحول المركب الفوسفورى إلى ناتج تحلل  
 مائى بأخذ مجموعة الكربوكسيل .



شكل (٤ - ١٢) : خطوات تفاعل الإنزيم مع المبيدات الفوسفورية .

ونحتاج تفاعل الاستعادة التلقائية لنشاط الإنزيم مدة أطول مما هو مطلوب لتحلل الإنزيم المرتبط بمجموعة الأسيتيل ( الإنزيم المؤسثل ) . ويتوقف حدوث الشفاء أو إعادة النشاط على الترتيب الكيميائي وطبيعة التبط . وإذا لم يحدث على الإطلاق أو حدث بدرجة يمكن إهمالها يطلق على عملية التبط أنها غير عكسية «irreversible» .

#### سمية المبيدات الفوسفورية العضوية للتدنيات

#### Mammalian toxicity of organophosphates

تختلف المبيدات الفوسفورية العضوية من مبيدات شديدة الخطورة إلى أخرى آمنة . ويتوقف ذلك حسب التركيب الكيميائي للمبيد . وتتوقف سرعة الموت على مقدار الجرعة ، فقد تحدث الوفاة خلال دقائق ، وقد تصل إلى ساعات . وعموماً .. فهذه أكثر سمية من الـ D.D.T. بحوالى ٢٠ - ٥٠ مرة . وتعتبر الجرعة ٠,٣ جم/كل يوم ذات تأثير خطير على التدنيات . كما أن تعاطي ٣ ملليجرامات من المبيدات الفوسفورية لكل كيلوجرام من وزن الجسم عن طريق الفم كافٍ لإحداث الموت خلال ٨ دقائق . ووفقاً لمعيار الجرعة/الوزن يعتبر الإنسان أكثر حساسية من الفأر .

وتغارس المبيدات الفوسفورية العضوية في التدنيات تأثيراتها من النوع Muscarinic effects وذلك بواسطة تنبيه الأعصاب التي تحوى مراكز كولينية ، والتي توجد بعد العقد العصبية ، كما أن لها تأثيراً من النوع Nicotinic effects وذلك بواسطة تنبيه الأعصاب الحركية الجسمية ، والتي توجد قبل العقد العصبية . كما أن لها تأثيراً مركزياً Central effects .

#### وتظهر أعراض التسمم في التأثير من النوع Muscarinic

في صورة غثيان ، أو دوار Nausea ، والإسهال Diarrhea ، والتوتر الزائد Hypertension ، والعرق sweating ، ونزول اللعاب الزائد Salivation ، والتدميع Lachrymation وانقباض حدقة العين Miosis .

#### وتظهر أعراض التسمم من النوع Nicotinic

في صورة التجمع أو التحزم العضلي Muscular fasciculations .

#### وتظهر أعراض التسمم من النوع المركزي Central

في صورة الدوار Giddiness والتصلب Tremulousness ، والقيء Coma ، والتشنج Convulsions . وتظهر هذه الأعراض بعد ٣٠ دقيقة من التعرض للمبيد الفوسفورى ، وتحدث الوفاة خلال ٢٤ ساعة . ويرجع ذلك إلى القشل في التنفس .

وفيما يلى جدول (٤-٣) يوضح LD50 لبعض المبيدات الفوسفورية عند معاملةها عن طريق الفم والجلد في الفئران .

جدول ( ٤ - ٣ ) : قيم LD<sub>50</sub> لبعض المبيدات الفوسفورية عند معاملةنا عن طريق الفم والجلد في الفئران .

المبيد	الجمعة القمية الحادة LD <sub>50</sub> ملغم/كجم	الجرعة القمية الحادة LD <sub>50</sub> ملغم/كجم	المبيد	الجرعة القمية الحادة LD <sub>50</sub> ملغم/كجم	الجرعة القمية الحادة LD <sub>50</sub> ملغم/كجم
Gusathion	١٧,٥-١٢,٥	٢٥٠	Sumithion	٢٥٠	٣٠٠٠
Diazinon	٨٥٠-٢٠٠	≥ ٢١٥٠	Cyanoz	≥ ٢١٥٠	٨٠٠
Dursban	١١٢-١٣٥	٢٠٠٠	Bidrin	٢٠٠٠	١٨١-١٤٨
Cardona	٥٠٠٠-٤٠٠٠	—	Hostathion	—	١١٠٠
phosvel	٥٠	٨٠٠ (فأرأس)	Diasyston	٨٠٠ (فأرأس)	٢٠
Cyulane	٨,٩	٥١	Caracron	٥١	٢٣٠٠
		(حشر عيبا)			
Parathion	١٣	٢١	Pundal	٢١	٤٠٠٠ (فأرأس)
Malathion	٢٨٠٠	٤١٠٠ (فأرأس)	Supracide	٤١٠٠ (فأرأس)	١٦٦٢-١٥٤٦
Ichtycid	٣١٥-١٩٠	٥٠٠-٣٣٠	Anthio	٥٠٠-٣٣٠	١٠٠٠
Dipterex	٦٣٠-٦٠	≥ ٢٠٠٠	Actelle	≥ ٢٠٠٠	٢٠٠٠ (فأرأس)

إذا لم يتعرض الإنسان أو الحيوان للتركيز القاتل من المبيد الفوسفوري فمن الممكن أن يتم الشفاء ، وذلك عند استعادة الإنزيم لنشاطه في الجسم . وكلما زاد استهلاك الإنزيم طالت المدة اللازمة للشفاء . وعليه .. فإنه من المتبع بالنسبة للعاملين في مجال المبيدات الفوسفورية أن يجري أخذ عينات من الدم لقياس درجة نشاط الإنزيم ، وذلك حتى يتسنى توفير سبل الحماية اللازمة . وعند ظهور نقص في مستوى النشاط الإنزيمي يتم استبعاد العاملين حتى يعود المستوى إلى حالته الطبيعية . والمستوى الحرج للإنزيم Critical level of enzyme يقلر بحوالى ٣٠٪ من الكمية الأصلية قبل التعرض . وقد أجريت تجارب على التسمم بالمبيدات الفوسفورية العضوية على ١٧٥ رجل . وأوضحت النتائج وجود اختلافات فردية على نشاط الكولين إستريز ، حيث ظهر ١٠٪ نقص في نشاط الإنزيم في البلازما وكرات الدم الحمراء نتيجة للتعرض الخفيف ، و ٢٠٪ نقص في النشاط الإنزيمي في حالة التسمم المزمن ، و ٣٠٪ نقص في حالة التسمم الحاد . وعند استعادة نشاط الإنزيم في كرات الدم الحمراء تبدو في صورة زيادة يومية بمعدل ١ — ٢٪ ، ويجدد إنزيم الكولين إستريز في البلازما بنسبة ٤٠٪ في الخمسة أيام الأولى ، بينما يصل النشاط الإنزيمي إلى كفاءته العالية خلال ثلاثة أسابيع . وعموماً .. فإنه نتيجة لفعل المبيدات الفوسفورية يرتفع معدل الأستيل كولين في الدم والمخ إلى ٢-٣ أضعاف في القفط والكلااب والأرانب . ومن الجدير بالذكر أن عملية تثبيط إنزيم الكولين إستريز عملية غير عكسية ، أى أن عودة مستوى الإنزيم إلى المعدل الطبيعي بعد التعرض للتسمم إنما يرجع إلى تصنيع بروتين جديد للإنزيم .

## Chronic toxicity

## التسمم المزمن

اختلفت الآراء عند بدء استعمال المبيدات الفوسفورية العضوية من ناحية تأثير التسمم المزمن ، فقد كان الاعتقاد أن الباراثيون من المواد المخزنة في الجسم ، وأن تناول الحيوان لجرعات تحت مميتة بسبب أعراض التسمم والوفاة خلال فترات طويلة ، أى أسبوع أو أكثر ، إلا إنه ثبت أن الباراثيون وغيره من المبيدات الفوسفورية لا تخزن في الجسم ، وإنما تمثل إلى مركبات أقل سمية ، وعلى ذلك .. فإن التسمم المزمن الناتج من استمرار تعاطى هذه المبيدات إنما يرجع إلى التثبيط المستمر لإنزيم الكولين إستريز . وعند وقف التعاطى ، فإن نسبة الإنزيم ترجع تدريجياً إلى مستواها الطبيعي . وقد وجد مثلاً أنه عند تعاطى الفئران لجرعات تحت مميتة من الباراثيون لمدة عامين لم يظهر أى أثر على نمو الحيوان ، باستثناء أعراض التسمم الأولية . كما وجد أن الباراثيون يتم تمثيله وهدمه داخل جسم الحيوان إلى المركبات الآتية :



وتظهر هذه المركبات ( نواتج التثليل أو المثلات ) في دم الحيوان ، وتفرز مع بول الحيوان ، كما تظهر في لبن المواشى ، في حين أن الباراثيون لم يظهر له أثر في البول أو اللين ، مما يثبت التحلل الكامل لهذا المركب في الجسم ، ولذلك يتم التأكد من نوع التسمم بالمبيدات الفوسفورية بإجراء نظامين من التحليل :

(أ) تحليل الدم والمصل للملاحظة النقص في النشاط الإنزيمى .

(ب) تحليل البول للملاحظة ظهور نواتج التحلل .

ومن مظاهر التسمم المزمن

(أ) التهاب الملى أو القولون Enterocolitis

(ب) تغفن الحوصلة الصفراوية Necrosis of the gall bladder

(ج) احتقان الدم Hyperemia

(د) استسقاء الرئة أو المخ Edema of the lung & brain

## General Therapy

## العلاج العام للتسمم بالمبيدات الفوسفورية العضوية

في حالة التسمم المتوسط ، فإن الحقن في الوريد أو العضل بمادة سلفات الأتروبين ذو تأثير مانع للتسمم ، حيث يتم تعاطى المريض ٢ ملليجرام من سلفات الأتروبين كل ٣٠ دقيقة ، بالإضافة إلى ٠,٥ جم من Pyridine-2-aldoxime كل ساعتين .

وفي حالة التسمم الحاد لا يوجد أى مضاد كاف لمنع التسمم Antidote . ويتم الحقن بسرعة ٢ ملليجرام سلفات الأتروبين في الوريد ، مع تكرار الحقن كل ٢٠ دقيقة ، وبعد ذلك يتم الحقن



بمادة PAM بمعدل ٠,٥ جم في الوريد ، مع تكرار الحقن كل ساعتين . وفي بعض الحالات تزداد الكمية إلى ١٠٠ جم من سلفات الأتروبين .

ومنذ سنوات أشار Engelhard & Erdmann إلى استخدام منشطات الكولين إستريز Cholin esterase reactivator كمضاد للتسمم . وقد وجد أن مادة Toxogonin عند معاملةا بتركيزات منخفضة ( ٢٥٠ ملليجرام ) لها قدرة تنشيطية لإنزيم الكولين إستريز أسرع من المعاملة بمادة PAM . وتم المعاملة بـ Toxogonin حقناً في الوريد بمعدل ٠,٢٥ ملليجرام بعد ٥ دقائق من الحقن بمادة سلفات الأتروبين . وتكرر هذه العملية كل ساعتين إذا كان ذلك ضرورياً . وعند تعرض الجلد والأغشية المخاطية للمبيد الفوسفوري يمكن إزالة التلوث بالفسيل بالماء والصابون . وإذا تم حقن الحيوان بالمبيد الفوسفوري يلزم أن تجرى عملية غسيل معدة بسرعة ، مع تناول الشاركول النشط والمسهلات . وعموماً .. يتم علاج التسمم بالمبيدات الفوسفورية العضوية بوسيتين هما :

#### ١ - تعداد الأسيتيل كولين Acetylcholine antagonism

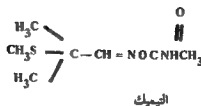
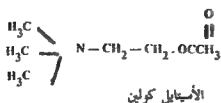
وذلك باستخدام الأتروبين والإيزيرين . وهي تقوم بالتأثير على المركبات التي تظهر أعراض Muscarinic ( تظهر هذه الأعراض في مناطق الاتصال العصبي للجهاز الباراسيمثاوي ، وتشمل هذه الأعراض انخفاضاً في ضربات القلب والتبول المستمر وسيولة اللعاب ) ، بينما تستخدم مادة Pentamethonium ، بالإضافة إلى الأتروبين في علاج التسمم بالمبيدات الفوسفورية العضوية المسببة لأعراض Nicotinic ( تظهر هذه الأعراض في مناطق الاتصال العضل العصبي ، وفي عقد الجهاز الباراسيمثاوي ، وتشمل هذه الأعراض الشلل ، وتكتل الألياف العضلية ) .

#### ٢ - استعادة الكولين إستريز Cholin esterase restoration

أظهر كثير من مركبات الأوكسيمات Oximes قدرتها العلاجية ، خصوصاً في المركبات التي تظهر أعراض Nicotinic . ومن هذه الأوكسيمات 2-PAM ، وقد أدى هذا المركب إلى زيادة LD<sub>50</sub> للفئران إلى أربعة أضعاف . وإذا استخدمت هذه المركبات مع الأتروبين ، أعطت فاعلية أكبر لمركبات Muscarinic ، Nicotinic ، حيث زادت LD<sub>50</sub> لمركب DFD إلى ٢٤ ضعفاً ، كما زادت إلى ١٢٨ ضعف بالنسبة للباراكسون .

#### خاصةً : مبيدات الكاربامات Carbamate insecticides

مركبات الكاربامات هي إسترات حمض الكارباميك . وتؤثر على الجهاز العصبي ، وعلى القدرة التوصيلية للأعصاب . ويحدث هذا التأثير لقدرتها على تثبيط إنزيم الكولين إستريز ، شأنها في ذلك شأن المبيدات الفوسفورية العضوية . وتأثير مركبات الكاربامات الإبادي على الحشرات من النوع Cholinergic . وهذه المبيدات مثبطات قوية لإنزيم الكولين إستريز ، وقد تؤثر مباشرة على مستقبلات الأسيتيل كولين ، وذلك لشدة الشبه بين تركيب المبيد والأسيتيل كولين .

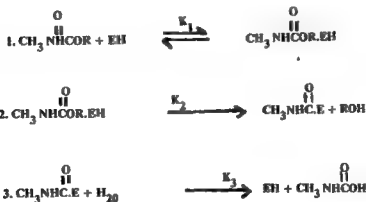


أوجه الاختلاف بين فعل الميديات الكارباماتية والفوسفورية

- ١ - في حالة الميديات الفوسفورية نجد أن فسفرة Phosphorylation إنزيم الكولين إستريز يعتبر تفاعلاً غير عكسي ، بينما في حالة الميديات الكارباماتية ، فإن كريمة Carbamylation الإنزيم تعتبر تفاعلاً عكسياً وذلك بعد حدوث الشلل .
- ٢ - كثير من الحشرات تشفى بعد حدوث الشلل في حالة الكاربامات ، وهي بذلك تشبه البيرثرين ، ويرجع ذلك إلى أن الإنزيمات التي تثبط بفعل المبيد تستعيد نشاطها بعد فترة .
- ٣ - تأثير ميديات الكاربامات على الأعصاب يحدث نتيجة لتثبيط نشاط الكولين إستريز ، وذلك لارتباط المركب بالموقعين الإستراتي والأنيونى للإنزيم ، في حين أن المركبات الفوسفورية المضوية تهاجم الموقع الإستراتي فقط ، بينما يعمل الموقع الأنيوني على تحديد نوع المواد التي يتفاعل معها الإنزيم .

#### طريقة فعل مركبات الكاربامات

تشابه ميكانيكية فعل مركبات الكاربامات مع إنزيم الكولين إستريز إلى حد كبير خطوات التحلل المائى للأمسينيل كولين ( ثلاث مراحل ) .



وقد وجد أن درجةسمية ميديات الكاربامات تتوقف على محصلة عاملين ، أحدهما هو نشاط المييد في تثبيط الإنزيم ، والآخر هو هدم المييد بفعل إنزيمات مختلفة داخل جسم الحشرة Carbamic esterases ، ولذا تضاف المنشطات Synergists لهذه المجموعة من المركبات ، مثل البيرونييل بيونكسيد ، والبروبيل أيسوم ، بغرض وقف هدم المييد داخل جسم الحشرة ، أى إبطال مفعول نظام فقد السمية . ومن الجدير بالذكر أن ميديات الكاربامات تختلف عن الإيزيرين Eserine ، رغم إنتائهما إلى نفس المجموعة في حين أن الإيزيرين يثبط فقط إنزيم الكولين إستريز ، بينما نجد أن ميديات الكاربامات لها صفة تثبيط أليستريزات الحشرة . ويرجع ضعف النشاط الإبادةى لمركب الإيزيرين داخل جسم الحشرة إلى سرعة هدم المركب في الحشرة ، وعليه .. فإن صفة التثبيط للنشاط الإنزيمى لا تؤدي دائماً إلى موت الحشرة . ولكي يكون المركب الكارباماتى ساما للحشرة فيجب ألا تكون عليه شحنة كهربائية ، وإلا ما استطاع أن ينفذ خلال الغلاف المحيط بالأعصاب ، مثله في ذلك مثل الميديات الفوسفورية العضوية .

وتنفذ الميديات الكارباماتية سريعاً داخل جسم الحشرة ، حيث ينفذ ما بين ٤٠ — ٨٠ ٪ عند المعاملة القمية للمييد بجرعة مقدارها ١ ميكروجرام لكل ذبابة منزلية ، ويتم النفاذ خلال ٤ — ٨ ساعات . وتحدث عملية هدم المركب الكارباماتى بطريقتين :

- ١ — هيدروكسلة حلقة aryl ، أو مجموعة N-CH<sub>3</sub>
- ٢ — التحلل المائى Hydrolysis للرابطة الإسترية

## Mammalian-toxicity of carbamates

## سمية ميديات الكاربامات للثدييات

تتراوح السمية الحادة لمركبات الكاربامات من مرتفعة في بعض المركبات ، مثل Aldicarb إلى منخفضة ، مثل Carbaryl . وعموماً.. فقد وجد أنه عند تغذية الفئران على مركب البيرونيان بمعدل ١٠ — ٢٠ ملليجرام/كجم أدى إلى تحلل الدهون داخل الجسم ، كما تحللت أنسجة الكلية ، وذلك بعد شهر من المعاملة . وقد وجد أن LD<sub>50</sub> عن طريق الجلد أقل منها عن طريق الفم . ويعتبر مركب السيفين آمن الاستعمال خلال الجلد ، ومتوسط السمية عن طريق الفم ، وذلك بالمقارنة بغیره من الميديات الأخرى . ويعتبر مركب الأتروين مادة مانعة للتسمم . وتظهر أعراض التسمم بميديات الكاربامات ، وهى من نوع Cholinergic ، على النحو التالى :

- ١ — التدميع lachrymation
- ٢ — سيلولة اللعاب Salivation
- ٣ — انقباض حدقة العين Myosis
- ٤ — الارتجافات Convulsions
- ٥ — الموت Death

وفيما يلي جدول (٤-٤) يوضح LD<sub>50</sub> لبعض مبيدات الكاربامات عند معاملة الفئران فئياً ، وعن طريق الجلد .

جدول ( ٤ - ٤ ) : قيم LD<sub>50</sub> لبعض مبيدات الكاربامات عند معاملة الفئران فئياً وعن طريق الجلد .

المبيد	الجرعة القمية الحادة LD <sub>50</sub> ملليجرام/كجم	الجرعة الجلدية الحادة LD <sub>50</sub> ملليجرام/كجم
aldicarb	٩٣ , مليجرام/كجم	٥ مليجرام/كجم
Baygon	٩٠ — ١٢٨	٨٠٠ — ١٠٠٠
Cartarly	٨٥٠	٤٠٠٠
Isoprocarb	٤٠٣ — ٤٨٥	٥٠٠
Oxamyl	٥,٤	٧,١٠ ( الأرناب )
Mesural	١٠٠	٣٥٠ — ٤٠٠
Methomyl	١٧ — ٢٤	٥٠٠٠ ( الأرناب )
Pirimicarb	١٤٧	—

## الفصل الخامس

### التأثير السمي العصبي المتأخر لبعض المبيدات الفوسفورية العضوية

أولاً : مقدمة .

ثانياً : العوامل التي تؤخذ في الاعتبار عند دراسة التأثير السمي العصبي المتأخر في  
الحيوان

ثالثاً : هستولوجيا التأثير السمي العصبي المتأخر في الدجاج

رابعاً : العلاقة بين التركيب الكيميائي والتأثير السام المتأخر

خامساً : تقنيات الفعل العصبي السام للمبيدات الفوسفورية العضوية .

سادساً : التأثير السمي العصبي للمركبات الفوسفورية العضوية في الإنسان



## الفصل الخامس

### التأثير السمي العصبي المتأخر لبعض

### المبيدات الفوسفورية العضوية

### Delayed neurotoxic effects of some organophosphorus compounds

#### أولاً : مقدمة

بذلت محاولات عديدة للكشف عن طرق أخرى للتأثير السام للمبيدات الفوسفورية بخلاف مناهضتها لفعل ونشاط إنزيم الكولين إسترز ، فقام العالم Mounier وزملاؤه عام ١٩٥٧ بمحاولة دراسة أثر المبيدات الفوسفورية على إيقاف نشاط التربسين ، والكيوترسين ، والإلسترينات ، بينادرس Greig & Holland عام ١٩٤٩ أثرها في انتقال الأيونات عبر الغشاء ، وباستثناء حالة واحدة اتضح أن هذه لا تمثل أى طريق فعلى من الناحية الفسيولوجية . ويمكن لبعض المركبات أن تحدث تأثيرات عصبية سامة في الإنسان وربما استمر هذا الأثر طويلاً long lasting ، ويمثل ذلك في حدوث شلل نتيجة لارتخاء عضلات الأطراف الأمامية والخلفية ، مصحوباً بتحلل Degeneration أغلفة المايلين Myelin sheaths ، والمخاوير الخاصة بالتحليل العصبي ، والأعصاب الوركية Sciatic ، والنخاع Medulla .

#### نبذة تاريخية

منذ عام ١٨٩٦ حتى الآن ظهرت حوالي ٤٠ ألف حالة تسمم عصبي في الإنسان نتيجة تعرضه لمركبات Triaryl phosphates . ولقد سجل أول ٦ حالات عام ١٨٩٦ بعد أن عولج ٤١ شخصاً مصابين بالسل الرئوي بمادة Phosphoreosote ، ثم ظهرت ٥٠ حالة أخرى لنفس السبب ، ثم حدثت الكارثة عام ١٩٣٠ بظهور أعراض الشلل على الآلاف في جنوب أمريكا عند تناول بعض الأصناف المختلفة من الزنجبيل الوارد من جاميكا ، بالرغم من تحريمه . ونظراً للحاجة لهذه المستخلصات كمشروبات مفضلة ، فقد أضيفت بعض المواد الشبيهة بالزيوت لتعطى نفس الأثر ، ونتيجة لذلك انخفضت حالات التسمم بما لا يقل عن ٢٠ ألف حالة . ولقد كشف Smith ومعاونوه أن الشلل يرجع إلى وجود مادة Triorthocresyl phosphate (Toop) . ولقد أدى هذا الكشف إلى إثبات أن التسمم مع phospho creosote يرجع إلى احتواء هذه المادة على Toop كشوائب .

وفي عام ١٩٣١ أشار TerBreak إلى حدوث ٤٠ حالة في هولندا نتيجة لاستخدام مستخلص البقدونس كدالة بمهضة Abortifacient . ولقد ظهرت ٥٠ حالة أخرى خلال ١٩٣٢ في ألمانيا وفرنسا وسويسرا ويوغوسلافيا ، وكان السبب هو مادة Tcop ، أما سبب استخدامه ، فمازال غير معروف ، حيث إن خواص هذه المادة غير مقبولة ، كما أن لونها ورائحتها كريهة . وفي الفترة بين عام ١٩٣٦ - ١٩٤٠ ظهرت حالات تسمم عرضية وفجائية نتيجة لإضافة Tricresyl phosphate (Tcp) للزيوت التي تستخدم في الأكل ، ولقد تسمم ٤٠ شخصاً في نانانيا لتناولهم أكل به زيت فول صويا يحتوى على ٠,٤ % Tcop ، ولقد ظهر على الضحايا شلل في الأعصاب المحركة لليد والأقدام .

ولقد أصبح من الشائع استخدام الزيوت المعدنية المحتوية على نسبة من Tcp كزيوت للطهو في ألمانيا منذ عام ١٩٣٩ - ١٩٤٥ ( خلال الحرب العالمية الثانية ) ، كما استخدمت زيوت الماكينات بالرغم من احتوائها على نسبة عالية من ال Tcop ، ولذا فإن الأعداد الحقيقية لحالات التسمم غير معروفة بالضبط ، ولكن ليس هناك شك أنها كانت أرقاماً تخفية ، مما دعا لإيقاف استخدام هذه الزيوت ، ولقد قلت حالات الشلل بدرجة كبيرة عندما شاع استخدام زيوت المحضر والدهون في طهو الطعام ، وظهرت حالات شلل على ١١ شخصاً في مدينة « ديربان » عام ١٩٥٥ عندما شرب الضحايا ماء مخزن في براميل أخذت من أحد مصانع البويات المحتوية على آثار من ال Tcop . وحديثاً ظهرت حالات تسمم على ١٠,٠٠٠ شخص في أفريقيا الشمالية نتيجة لانتشار استخدام مخلوط من زيت الزيتون وزيت الشحم ، واحتوى الأخير على كمية من ال Tcop .

ومادة ال Tcop ذات أهمية كبيرة في مصانع البلاستيك ، خاصة عند تجهيز البولي فينيل كلوريد . وحيث إنها تذوب بسهولة في المذيبات الدهنية ، فإنها تمص عند تناولها باليد دون اتخاذ الاحتياطات اللازمة ، أو عند تناول المنتج النهائي المحتوى عليها . ولقد ظهرت حالة تسمم عرضية عام ١٩٥١ عند تسمم رجل وامرأة بعد استخدام بعض المركبات الفوسفورية المستخدمة كسميدات حشرية ، مثل الميافوكس الذي يمتاز بشدة فاعليته على الحشرات وقلة سميته على الثدييات . وتختلف طبيعة التسمم عما يحدث مع ال Tcop ، حيث تظهر أعراض مناهضة إنزيم الكولين إستريز (Anti-ChE) قبل حدوث الشلل .

وحديثاً ظهر ما يعرف بالتأثير السمي العصبي المتأخر (DNTE) Delayed neurotoxic effects الإنسان وبعض الثدييات والدجاج وغيره من الأنواع . والضرر الأول لا يتمثل في انهيار أغلفة المييلين Demyelination ، ولكن يحدث نتيجة لظهور محاور عصبية طويلة Long axon ، ولا تظهر الأعراض حتى بعد ١٠ - ١٥ يوماً من المعاملة عند التعرض لجرعة واحدة من المركبات الفوسفورية مثل ال DEP . وليس من الضروري أن تمتص المركبات التي تؤثر على الأعصاب بالقدرة على مناهضة إنزيم الكولين إستريز ، ولكنها قد تكون مثبطات للعديد من الإستريزات ، أو تتحول داخل جسم الكائن إلى مثبطات ، بينما تفشل في ذلك خارج جسم الكائن الحي . ولقد ثبت اشتراك العديد من الإنزيمات كمواضع للتأثير العصبي السام للمبيدات الفوسفورية العضوية ، فلقد اقترح Johnson عام ١٩٦٩ أن جزءاً من الجرعة التي تناولها الكائن من مركب DFP يرتبط بروابط تعاونية



في الداخل مع مواضع ومركبات معينة في المخ والحبل العصبي مسبباً أضراراً للضرر ، واستنتج أن المركبات المتخصصة الداخلة هي البروتين المحتل وجوده في المخ بتركيزات تقارب إنزيم AchE . ولقد ثبت أن هذا الموضع قادر على الارتباط بال DFP في الخارج في عينات المخ التي أخذت من الدجاج العادي ، أو تلك التي عولمت بنشيطات من النوع القسوري التي لا تحدث التأثير السمي العصبي .

وتحدث المبيدات الفوسفورية العضوية القادرة على إظهار الفعل العصبي السام المتأخر (DNTE) في الدجاج فسفرة لبعض المواضع المتخصصة في المخ بعد أخذ السم مباشرة ، فلقد لاحظ Johnson عام ١٩٦٩ إمكان إيقاف الفسفرة Phosphorylation لمواضع متخصصة بواسطة ال DFP في الخارج إذا ما أضيف الفينائل فينائل أسيتات (PPA) من البداية . ولقد ظهرت قدرة الإنزيمات الموجودة بكميات صغيرة في مخ الدجاج على تحليل ال PPA في الخارج ، وتختلف طبيعتها عن الإنزيمات الأخرى ، حيث تثبط بدرجة بسيطة في الخارج عند إضافة TEPP والبارالوكسون بتركيزات أعلى من ٦٤ ميكروجرام ، بالإنزيمات الأخرى ، ولكنها تثبط تماماً عند إضافة ٦ ميكروجرام DFP ، و ١٢٨ ميكروجرام ميفافوكس . ويمكن أن تثبط في الداخل بواسطة الجرعات الفعالة من المركبات الفوسفورية العضوية ، ولا يحدث ذلك مع الجرعات العالية من المواد غير العصبية . ولقد ثبت أن الموضع الفعال لهذا الإنزيم هو الموضع المفسفر المرتبط بالسمية المتأخرة ، ولقد أطلق عليه الاسم Neurotoxic esterase .

ولقد أشار Albert & sterarns عام ١٩٧٤ إلى عدم حدوث التأثير العصبي المتأخر في الدجاج الذي تعرض لمبيد الديايكلوروفوس . ويؤدي إحلال مجموعة ميثائل واحدة بمجموعة إيثائل ، أو أيزوبروبائل ، أو فينيل ، أو كلوروايثائل في الكيمويات إلى إظهار أو حدوث حالة التسمم العصبي Neurotoxic ، ويحدث الشلل المتأخر Delayed paralysis في معظم التركيبات التي بها مجموعتان ك٢ كل حتى عندما تستخدم بجرعات أقل من السامة .

ولقد وجد Johnson عام ١٩٧٤ أنه مع المبيدات الفوسفورية العضوية ذات التركيب (Ro)2 P.O.X ، والفوسفونات POX (PO) R ، والمديد من الفوسفينات P.O.X R٢ يتم تثبيط بعض الإسترازمات التي لها علاقة بالسمية العصبية ، خاصة تلك التي تحلل ال PPA في الخارج ، ولكنها لا تحدث التأثير السام العصبي المتأخر ، حتى لو تكررت معاملة الدجاج بها لأكثر من مرة . كما وجد هذا العالم أن المعاملة السابقة Prior administration للدجاج بالفوسفينات تعمل على حمايته من ظهور التأثير المتأخر العديد من المبيدات الفوسفورية . وتأقي هذه الحماية من أن جوال ٧٠٪ من الإنزيم تصبح مرة أخرى قادرة على الاشتراك في عمليات الفسفرة . وفي هذا الخصوص . فإن الفوسفينات تسلك نفس سلوك الكاربامات ، وكذا السلفونيل فلوريد وهي مثبطات للإنزيمات الخاصة بالتأثير السمي العصبي المتأخر . ولقد اقترح أن ظهور حالة التأثير العصبي المتأخر يتطلب تحليل واحدة من روابط إسترات الفوسفوريل الباقية حتى تنتج مجموعة من Mono substituted

phosphoric acid مرتبطة بالبروتين . ولا تظهر هذه المجموعة بعد التثبيت بواسطة الفوسفينات أو الكاربامات أو إستر السلفونات . ويعتقد أن هذه المجموعة المشحونة مسئولة عن إحداث خلل في عملية التمثيل ، مما يؤدي إلى ظهور محاور الخلايا العصبية الطويلة .

وحديثاً أعلن Johnson ١٩٧٥ أن الإستراز المسئول عن التأثير المتأخر هو واحد من مجموعة الإسترازات المقلوثة لفعل البارالوكسون في مخ الدجاج . وليس لهذه الإسترازات أى تأثير فيسيولوجى ، حيث يقوم البروتين الكلى بالمساعدة في فسفرة الموضع الإسترازى ، ومن ثم تحدث الاستعادة التلقائية لنشاط الإستراز المثبط .

## ثانياً : العوامل التي تؤخذ في الاعتبار عند دراسة التأثير السمي العصبي المتأخر في الحيوانات

### Species differences

#### ١ - الاختلاف بين الأنواع

مما لاشك فيه أن محاولة إحداث التأثير السام العصبي المتأخر في الحيوانات عملية معقدة ، نظراً لوجود اختلافات مؤكدة بين الأنواع . والأعراض التي تحدث للإنسان يمكن أن تظهر فقط في الدجاج والقطط . ولقد تأكد الاختلاف بين الأنواع عند دراسة مادة Toep بواسطة Smith ومعاونيه عام ١٩٣٢ ، وعلى سبيل المثال .. فإن استجابة القوارض غير متماثلة . ولم تحدث أعراض التسمم العصبي في الفئران البيضاء ، حتى مع الجرعات العالية ، بينما حدثت عملية تنشيط في الجهاز العصبي المركزي ، ثم شلل مراكز التنفس بعد ٦-٤ ساعات مع الأرباب وخنازير غينيا . وهذه التأثيرات لم تؤد إلى حدوث شلل جزئى في الأطراف الخلفية للقرد ، ولكنها استمرت لمدة بسيطة ، بينما ظهرت في المعول والكلاب وأعراض مماثلة تماماً لما حدث في الإنسان . ويتم امتصاص مادة Toep في القناة الهضمية للكلاب بصعوبة بالغة ، ومن ثم .. فليس من السهل إحداث التأثير السام العصبي خلال هذا الطريق ، ولكن بعد حقن المادة تحت الجلد أو بين العضلات حدث شلل نتيجة لارتجاع الأطراف الخلفية ، وذلك بعد فترة طويلة تراوحت بين ٤ - ٦ أسابيع .

وهذا يماثل ما حدث عندنا في مصر ، أو ما يعرف بمحادثة قطور kotour accident ( بلدة قطور تتبع محافظة الغربية ) ، حيث حدثت حالات تسمم كثيرة في المواشى والإنسان عندما استخدم المبيد الفوسفورى المسمى الفوسفيل على نطاق واسع رشاً بالطائرات لمكافحة دودة ورق القطن وديدان اللوز ( عام ١٩٧١ ) ، ولم تظهر أى أعراض تسمم أثناء الرش ، اللهم إلا حالات بسيطة ناتجة عن الإهمال وعدم اتخاذ الاحتياطات الكافية ، وكذا نفوق الحيوانات التي تغذت على الحشائش الموجودة في حقول القطن المرشوشة ، أو التي شربت مياهها ملوثة أثناء أو بعد الرش مباشرة ، كما تسمم الناس عند تناول غذاء ملوث بالمبيد ، أو شرب مياه من الترع الملوثة ، بالإضافة إلى حالات إجهاض للعديد من الحيوانات . ولم تظهر الأعراض الخطيرة بالأعداد الكبيرة إلا بعد حوالى شهر أو شهرين من المعاملة ، وبدأت في الجاموس والأبقار ، حيث حدث شلل في النصف الخلفى ، مما جعل الحيوانات غير قادرة على الحركة . ومن الغريب أن شهيتها في تناول الطعام لم تتأثر ، ثم حدثت الوفاة

بعد فترة اختلقت باختلاف الأنواع ، ويمقتل تعرض الحيوانات للمبيد ، وكانت كارثة تكرر حدوثها بعد ذلك في أماكن عديدة ، مثل : القيوم ، وبنى سويف ، وبعض محافظات الصعيد الأخرى ، بالرغم من عدم التوصية باستخدام المبيد فيها . وتضاربت التفسيرات عن أسباب حدوث الظاهرة . وفي خلال هذه الفترة عوملت حقول الأرز المجاورة للقطن بالمبيد الفطري الهيتوزان Hinosan لمكافحة الفطر المسبب للبقعة في الأرز ، وحاول البعض إرجاع حالات التسمم لهذا المبيد الفطري . كما حاول البعض إرجاع حالات التسمم لبعض الأمراض الفيروسية ، وكانت مشكلة بحق خسرت الدولة بسببها ملايين من الجنينيات ، وجزءاً لا يستهان به من ثروتنا الحيوانية .

وقد شكلت كثير من الفرق البحثية ، حيث أخذ العديد من العينات من الحيوانات المشلولة والناقة ، وتلك التي ظهرت عليها أول مراحل التسمم ، وكذا عينات من اللبن والبول والبراز ، ومن نباتات القطن ومياه الترع والمصارف المجاورة والتربة . وأجرى العديد من التجارب العملية والمخبرية ، وقامت كلية الزراعة — جامعة القاهرة — بالتعاون مع وزارة الزراعة والمعمل المركزي للمبيدات في عمل تجربة ميدانية كبيرة عن طريق وضع الفوسفيل مع أعلاف الجاموس والبقر بمجرات غير ممتدة ، وتدرجت حتى وصلت للحدود السامة ، وتم تتبع ما يحدث في الحيوانات من تغير في الوزن والشهية وإدرار اللبن ، وما يحدث ظاهرياً ، وأخذت عينات من اللحم واللبن والبول وحللت كيميائياً بالطرق الكروماتوجرافية الغازية المتناهية الدقة ، كما عملت قطاعات هستولوجية لمحاولة تحديد المواضيع التي تأثرت ، خاصة في الجهاز العصبي ، كما قدر نشاط إنزيم الكولين إستريز وغويو من الإسترازات على فترات منتظمة من المعاملة ، وصارت هذه التجربة في خط متواز مع العينات التي أخذت من قطور .

وثبت بالدليل القاطع حدوث ما أطلق عليه التحلل الميلىنى *Demyelination* ، وهو حدوث انهيار وتحلل الميلىن في الغشاء العصبي ، كما أثبتت الدراسة التي قامت بها كلية الزراعة — جامعة الاسكندرية في ذلك الوقت حدوث هذه الظاهرة على الدجاج . ومن الغريب أن هذا المبيد لم يسجل في أمريكا نفسها ( بلد المنشأ ) ، وكانت حالات التسمم أكثر في الجاموس عن البقر ، وكذلك في الإناث عن الذكور . ولقد أصدرت وزارة الزراعة المصرية قراراً بمنع استخدام هذا المبيد على الإطلاق .

## ٢ — تأثير العمر على الحساسية للشلل المتأخر

### Effect on age upon the susceptibility to paralysis

عمر الحيوان أو الإنسان أو الطائر من أهم العوامل التي تؤثر على ظهور واستمرار حدوث التأثير السمي العصبي المتأخر . والشلل لا يمكن إحداثه في الدجاج الصغير ، حيث سبب مبيد الميافوكس الشلل والقتل في الدجاج ( عمر سنتين ) بجرعة قمية مقدارها ٤٠ ملليجرام/كيلو جرام . وعندما أعطيت هذه الجرعة لطيور ( عمر سنة واحدة ) لم يظهر التأثير المتأخر ، بينما لو أعطيت جرعة عن طريق الحقن تحت الجلد لظهرت الأعراض . وتعتبر جرعة قدرها واحد ملليجرام/كيلو جرام من مادة *diisopropyl phosphoro fluoridate (DPP)* كافية لإحداث الشلل في الدجاج البالغ ، ولكنها فشلت في

إحداث الشلل في الدجاج عند إعطائه هذه الجرعة بالتابع عشر مرات أسبوعياً . ولقد استنتج Barnes وجود عمر حرج عنده يكون الطائر حساساً . ولقد وجد أنه يتراوح بين ٥٥ — ٧٠ يوماً في حالة المادتين DFP والـ Tcep .

وفي التجارب الخاصة بالتأثير المستخدم يستخدم الدجاج كحيوان تجارب ، نظراً لسهولة الحصول عليه ، وظهور الأعراض بوضوح — كما يمكن استخدام القنطط .

**ثالثاً : هستولوجيا التأثير السمي العصبي المتأخر في الدجاج .**

## **The general character of the lesion**

### **١ — المظاهر الدملى للضرر**

تحدث ظاهرة الـ Demyelination عادية ودائماً في الأعصاب الوركية والحبل العصبي والنخاع في الدجاج المسمم ، ونادراً ما تحدث هذه التغيرات إلا بعد اكتمال ظهور الأعراض المرضية التقليدية . وهذه الظاهرة تعنى زيادة فقد الميلىن في المحور العصبي المظلم . وهذا الأثر مماثل ما يحدث عند نقص الثيامين في الدجاج ، حيث يتحطم المحور نتيجة لهذا . ومن المهم الآن أن نتحدث ما إذا كانت الميلىدات الفوسفورية تؤثر على الخلايا نفسها ، وهنا نطلق عليها Cytotoxic ، أو إذا كانت تحدث التسمم نتيجة لتداخلها مع عمليات تمثيل الميلىن Myelin metabolism .

## **Axonal degeneration**

### **٢ — تحلل المحاور العصبية**

تتحلل المحاور العصبية بدرجات متفاوتة بعد ٨ — ١٠ أيام من حدوث التسمم ، حيث تصبح المحاور في صورة حلقات متورمة ، ثم تتحلل إلى حبيبات دقيقة . وهذه التغيرات تظهر في نفس الوقت الذي يحدث في الميلىن . وعند هذه المرحلة تنتج المحاور وتتحرز في صورة شرائح أو صفائح أو ندب . ويحدث التحلل في الألياف العصبية بدرجة أشد عنه في حالة أجسام الخلايا العصبية . وقد أثبتت الدراسات على الحبل العصبي والمنع عدم اكتمال وخلل في أسطوانة المحاور العصبية ، وذلك في جميع المناطق المغلفة بالغمدة الميلىنية .

## **Cellular changes**

### **٣ — التغيرات الخلوية**

ليست هناك دلائل قاطعة على ظهور خلايا شوان Schwann خلال الأسبوع الأول من التسمم ، ولكن بعد تأثر المحور وأغلفة الميلىن ، فإن الخلايا الخاصة بالألياف التي أضربت تبدأ في الظهور وتصبح واضحة ، كما تظهر الخلايا الملتهمة الكبيرة في هذه الألياف بعد ١٢ — ١٤ يوماً ، بينما لا تظهر الخلايا الرغوة Foam حتى اليوم العشرين .

وعند فحص الحبل الشوكي حتى ٣٥ يوماً من التسمم لا يظهر أى تغير في الخلايا العصبية . أما جهاز جولجى ، فلا يحدث له تحطيم حتى ٣ أسابيع من التسمم . والخلايا الوحيدة التي أضربت

وثبت ضررها باضطراب وانتظام هي خلايا القرن الأمامي في المنطقة القطنية الخاصة بالحبل الشوكي ، وهذا يؤدي إلى حدوث ظاهرة تحلل الكروماتين Chromatolysis التي تبدأ في الأطراف ، ثم تتجه للداخل .

#### رابعاً : العلاقة بين التركيب الكيميائي والتأثير السام المتأخر

##### The relation between chemical structure and delayed neurotoxicity

###### General

###### ١ - نظرة عامة

يعتبر التأثير العصبي المتأخر (DNTE) من الصفات المميزة للمركبات الفوسفورية العضوية . وهناك نوعان من المركبات التي تحدث هذا الأثر السام ، وهي :  
بعض التراى أربيل فوسفات التي تكون فعالة بتركيزات من ٥٠ - ٢٠٠٠ ملليجرام / كيلو جرام .

بعض المركبات الفوسفورية العضوية الألكيلية ، وهي شديدة الفعل عند تركيزات من ٠,٥ - ٢,٥ ملليجرام/كيلو جرام .

والمجموعة الأولى ( التراى أربيل فوسفات ) تحدث تسمماً حاداً بسيطاً عند التركيزات التي تسبب الشلل ، هنا إن حدث أساساً . ولا تظهر الأعراض الأولى للتسمم لعدة أيام . ويحدث تثبيط لنشاط الكولين إستريز CHE في الدم والمخ .. وغيره داخل جسم الكائن الحي ، وتشابه في سلوكها الـ TOCP .

أما المركبات الفوسفورية الألكيلية ، فتعتبر مثبطات قوية لـ CHE في داخل وخارج جسم الكائن الحي ، حيث إن المعاملة بهذه المواد تعطي تسمماً حاداً له نفس مظاهر تسمم الكولين إستريز ، والذي يمكن التغلب عليه والحد من خطورته بواسطة الأوكسيمات والأثروبين ، وهنا تمر فترة بدون أى أعراض سامة ، يحدث اضطراب في ظهور الضرر والشلل .

وإثبات حدوث التأثير المتأخر (DNTE) مع المركبات الألكيلية أكثر صعوبة من المركبات الثلاثية الأربيل ، ففي الأولى تسلاوى الجرعات التي تحدث الشلل مع تلك التي تحدث الموت . والأمر الشائع أن الجرعة القاتلة أقل من الجرعة المحدثة للشلل ، وهنا .. ومع هذه المركبات ، فإن التأثير السام يحدث بكمية غير قاتلة بعد فترة معينة ، أو في الحيوانات التي تمت حمايتها بإعطائها مواد وقائية Prpyhytactic agents ، مثل : الأوكسيم والأثروبين .

## ٢ - التسمم بواسطة الفوسفات الثلاثي الأريل

### Neurotoxicity of the triaryl phosphate

ليس كل الفوسفات الثلاثي الأريل سموماً عصبية ، وبالرغم من عدم وجود أبحاث مكثفة لإلقاء الضوء على العلاقة بين التركيب الكيميائي والتأثير كسموم عصبية ، فقد وضعت بعض العلاقات الشاملة والعامية ، كما سيتضح من الجدول التالي ( ٥ - ١ ) .

ومن هذه الدراسة يتضح أنه من بين السبعة مشتقات المتأثلة ثبت أن اثنين منها تحدث التسمم العصبي ، وهما : TOCP ، و TEPP . ويختلف مظهر التسمم بال TEPP عن TOCP . ومن الجدول يتضح أيضاً أن المركبات المتعائلة الأخرى تحتوي على إحلال في الوضع أورثو . ولم يثبت أن زيادة الإحلال في الوضع أورثو تزيد من التأثير العصبي السام ، بينما ثبت حدوث العكس ، أي أنها تقلل التأثير السام العصبي . ولقد أشار Henschler عام ١٩٥٨ إلى أن الإستر الأحادي (mono-O-ester) أكثر سمية من الإستر الثنائي ، وهذا أكثر سمية من الإستر الثلاثي . ولم يثبت حدوث ذلك مع مشتقات التولويل الأوكسيجينية (o-tolyl) ، ولكن ذلك أكثر احتمالاً مع (O-ethyl) والـ (O-n-propyl) . ومن ناحية أخرى .. فإن تكرار الإحلال في الوضع أورثو على نفس الحلقة كما في مشتقات الـ Xylenyl قد أدى إلى اختفاء تام لظاهرة التسمم العصبي ، فقد ثبت أن مادة Trixylenyl phosphate لا تحدث هذا الأثر إلا إذا استعملت بجرعات حوالي ١ جرام/كيلو جرام .

وهناك حالتان استثنائتان ، وهما الـ TPEPP ، والـ TPP حيث كان سلوكهما غير متماثل من الناحية المرضية أو المستولوجية . أما بقية المركبات di-o-n-propyl phenyl p-methyl phenyl phosphates ، فهي فعالة فقط عند التركيزات العالية جداً . ولو أن هناك شكاً كبيراً في فعاليتها ، نظراً لأن تنقية العينات لم يكن كافياً .

## ٣ - العلاقة بين التركيب والسمية في مركبات الفوسفور العضوية الألكيلية

### Structure and neurotoxic activity amongst alkyl organophosphates

درست هذه المركبات بطريقة منظمة أكثر من الفوسفات الثلاثية الأريل . وهي مركبات سامة بتركيزات بسيطة جداً ، ولذا فإن المعاملة الوقائية باستخدام ١٠٠ ملليجرام / كيلو جرام من المادة 2-hydroxy amino methyl- N-methyl pyridinium methane sulphonate + ١ ملليجرام / كيلو جرام من سلفات الأثروبين تعتبر طريقة مناسبة لاختيار هذه المركبات . والجدولان رقماً ( ٥ - ٢ ، ٥ - ٣ ) يوضحان العلاقة بين التركيب والفعل السام كمركبات سامة عصبية .

جدول ( ٥ - ١ ) : العلاقة بين الإحلالات المختلفة لمركب الفريز أوليل فوسفات وحديث ظاهرة التسمم المعوي للتأخر .

الجرعة* ملليجرام / كجم	النشاط المعوي المعوي التأخر	الإحلال		
		٢	٢	١
٢٥	موجب	أ - مثيل	أ - مثيل	أ - مثيل
٥٠٠	سالب	ميتا - مثيل	ميتا - مثيل	ميتا - مثيل
٥٠٠	سالب	بارا - مثيل	بارا - مثيل	بارا - مثيل
٥٠٠×٥	سالب	أ - إيثيل	أ - إيثيل	أ - إيثيل
٢٥٠٠	سالب	ميتا - مثيل	ميتا - مثيل	ميتا - مثيل
٢٠٠	موجب	بارا - إيثيل	بارا - إيثيل	بارا - إيثيل
٥٠٠×٥	سالب	أ - ن - بروبايل	أ - ن - بروبايل	أ - ن - بروبايل
١٠٠٠	سالب	٣,٢ داي - مثيل	٣,٢ داي - مثيل	٣,٢ داي - مثيل
٢٥٠٠	سالب	٥,٢ داي - مثيل	٥,٢ داي - مثيل	٥,٢ داي - مثيل
٢٥٠٠	سالب	٦,٢ داي - مثيل	٦,٢ داي - مثيل	٦,٢ داي - مثيل
٢٥٠٠	سالب	٤,٣ داي - مثيل	٤,٣ داي - مثيل	٤,٣ داي - مثيل
١٠٠٠	سالب	٥,٣ داي - مثيل	٥,٣ داي - مثيل	٥,٣ داي - مثيل
٥٠	موجب	ميتا - مثيل	أ - مثيل	أ - مثيل
٥٠ - ٢٥	موجب	بارا - مثيل	أ - مثيل	أ - مثيل
١٠٠	موجب	بارا - مثيل	أ - إيثيل	أ - إيثيل
١٠٠	موجب	بارا - مثيل	أ - ن - بروبايل	أ - ن - بروبايل
١٠٠×٤	سالب	بارا - مثيل	بارا - مثيل	بارا - مثيل
١٠٠×٧	سالب	بارا - إيثيل	بارا - إيثيل	بارا - إيثيل
٥٠٠	موجب	فيتيل	فيتيل	أ - مثيل
٢٥	موجب	بارا - مثيل	بارا - مثيل	أ - مثيل
٢٥	موجب	ميتا - مثيل	ميتا - مثيل	أ - مثيل
٢٥	موجب	بارا - مثيل	ميتا - مثيل	أ - مثيل
٥٠	موجب	بارا - مثيل	بارا - مثيل	أ - إيثيل
١٠٠	موجب	بارا - إيثيل	بارا - إيثيل	أ - ن - بروبايل

مأخوذة عن Bondy et al عام ١٩٦٠



Hine et al عام ١٩٥٨

Henschler عام ١٩٥٨

## Active Compounds

## ( أ ) المركبات الفعالة

جدول ( ٥ - ٢ ) : علاقة التركيب في المركبات الفعالة والتسمم العصبي المتأخر .

نوع المركب	١ى	٢ى	الجرعة الدنيا التي تحدث الكساح مللجم/كجم
فوسفورو فلوريدات	ك يـ٣	ك يـ٣	٣٠
فل أفر أرا ٢ فور	ك يـ٣	ك يـ٣	٧٥
	ك يـ٣	ك يـ٣	٢٥
	أيزو — ك يـ٣	أيزو — ك يـ٣	٣
	ك يـ٣	ك يـ٣	٥
	أيزو — ك يـ٣	أيزو — ك يـ٣	١,٥
	ك يـ٣	ك يـ٣	١,٥
	ك يـ٣	ك يـ٣	٢,٥
	ك يـ٣	ك يـ٣	٢,٥
ك يـ٣ (الخليق)	ك يـ٣	ك يـ٣	٢,٥
	ك يـ٣	ك يـ٣	١
فوسفونو فلوريدات	أيزو — ك يـ٣	ك يـ٣	١
أارا ١ فل فور ٢	أيزو — ك يـ٣	ك يـ٣	١
	ك يـ٣	أيزو — ك يـ٣	٥
	ك يـ٣	ك يـ٣	٣
أيزو —	ك يـ٣	ك يـ٣	٣
فوسفورو فلوريدو	ك يـ٣	ك يـ٣	٥
ثيونات	ك يـ٣	ك يـ٣	٥
كب فل فور أرا ٢			
١ر	٢ر	الجرعة الدنيا م/جم	
أيزو — ك يـ٣	أيزو — ك يـ٣	٣	مركبات متنوعة
ك يـ٣	فل (ك يـ٣) ن	٥	س أ فور ١ر ٢



### Inactive compounds

[illegible]

١ - جميع المركبات الفوسفورية العضوية الألكيلية التي أحدثت تأثيراً عصبياً ساماً تحتوي على الكلورين ، وليست جميع المركبات المحتوية على هذه الذرة الفعالة ونشطة في هذا

الخصوص .

٢ — طبيعة مجاميع الألكيل المرتبطة بالإستر الأكسجيني ، أو المرتبطة مباشرة مع ذرة الفوسفور في المركبات phosphoro and phosphates fluoridates ليس لها دور حرج ، كما يتضح من الجدول ( ٥ - ٤ ) .

جدول ( ٥ - ٤ ) : تأثير مجاميع الألكيل على الفعل السمي العصبي المتأخر .

نوع المركب	الاصحارات	عدد	نوع المركب	الاصحارات	عدد
نوع المركب	الاصحارات	عدد	نوع المركب	الاصحارات	عدد
أول فلو أروفل	١١	١١	أول فلو أروفل	٩	٩
أول فلو أروفل	٥	٥	أول فلو أروفل	٩	٩
أول فلو أروفل	١	١	أول فلو أروفل	٩	٩
أول فلو أروفل	٢	٢	أول فلو أروفل	٩	٩
أول فلو أروفل	٤	٤	أول فلو أروفل	٩	٩
أول فلو أروفل	٦	٦	أول فلو أروفل	٩	٩

٣ — لابد من وجود إستر أكسجيني واحد ، وقد يعزى عدمسمية مركبات Phosinic fluorides إلى هذا السبب ، ورمزها كما يلي :

أول فلو أروفل

٤ — احتمال إحلال الإستر الأكسجيني تحت ظروف معينة بمجموعة أمينو ثنائية ، كما في المركبات التالية :

أول فلو أروفل (ديك يديس) .

أول فلو أروفل (ديك يديس) - أيزو

أول فلو أروفل - أيزو

وليس من الواضح حتى الآن كيفية حدوث هذا الإحلال .

خامسا : تقنيات الفعل العصبي السام للمبيدات الفوسفورية العضوية

The mechanism of neurtoxic action of organophosphates

General considerations

١ — اعتبارات عامة

يلزم أن تعطى أى نظرية متكاملة عن التأثير العصبي السام للمركبات الفوسفورية العضوية تفسيرات كافية عن أربعة أنواع من مظاهر التسمم :

١ — أسباب ومظاهر التأخير في ظهور الأعراض المرضية .

٢ — الاختلافات الظاهرية بين الأنواع في استجابتها لهذه المركبات .

٣ — المراكز العالية التخصص التي يحدث فيها الضرر المستولوجي .

٤ — لماذا تكون كل المواد الفعالة كسموم عصبية Neurotoxic ( ماعدا حالة واحدة ) مناهضات لإنزيم ChE ، بالرغم من وجود العديد من مناهضات الإنزيم anti - ChE غير فعالة كسموم عصبية ؟ ولم تظهر حتى الآن نظرية تذيب على هذه النقاط الأربع ، ولكن جرت محاولات ظهر فيها أن الضرر البيوكيميائي يحدث بسرعة جدا بعد التسمم . ويرتبط التأخير في ظهور الأعراض والعلامات السامة مع السموم المصبية بوجود تجمع مادة التمثيل Metaboline التي تقل تدريجيا كنتيجة لإيقاف عمليات التمثيل ذاتها ، والتي تحدث الضرر البيوكيميائي ، وهنا لابد من إبراز دور الأنواع المختلفة . وقد تقع المناطق التي يحدث بها ضرر بيوكيميائي خارج الجهاز العصبي ، وهذا أمر نادر الحدوث .

٢ — دور الكولين إستيريز في إحداث التأثير العصبي السام

### The role of ChE in the poduction of neurotoxic effects

لا بد أن تسر الأبحاث الخاصة بالفعول البيوكيميائي للسموم نفسها جنباً إلى جنب مع الدراسات المتخصصة باللاقة بين التركيب الكيميائي والأثر السام العصبي ، مع الأخذ في الاعتبار أن المواد السامة العصبية تقريباً كلها مناهضات لإنزيم ChE ، وهذه كلها قد تعطى نظرية قريبة جدا من الواقع . وفي عام ١٩٤١ اشتغل الباحث Bloch على مادة Topp فقط . وقد قال إن فقد نشاط إنزيم ChE عند نهاية الصفيحة الحركية ربما يكون السبب المباشر لحدوث الشلل . ولم تلاق هذه النظرية القبول لعدة اعتبارات ، منها : أنها لم تستطع أن تشرح أسباب تأخر ظهور الأعراض المرضية ، وكذلك لم تجب على الحقيقة التي تشير إلى أن المناطق التي تضار هي المراكز العالية التخصص ، خاصة في الجهاز العصبي .

وأثبتت الدراسات حديثاً أن مادة Topp غير فعالة إلى حد كبير على الAche ، وهو الإنزيم الذي يكسر Ach عند نهاية الصفيحة الحركية . وفي الحقيقة فإن Topp تثبط فقط ال Bu chE . ولقد أجرى Thompson وزملاؤه تعديلاً على هذه النظرية ، فقد أوضحوا أن ال Bu chE يرتبط بالمادة البيضاء في بعض المناطق بالغ والحبل الشوكي ، حيث تحدث ظاهرة تحطم وتحلل المييلين Demyelination . وحتى ذلك الوقت كان من المعروف أن جميع المركبات السامة العصبية المعروفة ، وهي DFP - Mipafox - Topp ، كلها مناهضات متخصصة على ال Bu chE ، ومن ثم فقد قال إن تثبيط هذا الإنزيم يسهم بطريقة ما في حدوث عملية ال Demyelination . وقد أظهرت النتائج التحصل عليها من العديد من الأبحاث حدوث تثبيط ال Bu che في البلازما والمخ والحبل الشوكي في الدجاج بعد تسممها بال Topp ، واستمر نشاط هذا الإنزيم منخفضاً لمدة عشرة أيام بعد ذلك ، بينما لم يتأثر إنزيم Ache الموجود في الأنسجة .

ولقد أظهر Topp تأثيرات متباينة على ال Bu chE في أنسجة الأنواع المختلفة ، حيث يكون شديد التخصص للإنزيم الموجود في مخخ الإنسان ، والحبل الشوكي ، والعصب الوركي ، بينما كان

أقل تخصصاً على نفس الأنسجة في الدجاج والأرانب ، كما كان غير فعال على الإنزيمات المقابلة في الأنسجة العصبية للفئران حتى بتركيزات كبيرة جداً . كما درس أثر الـ Tocp على العديد من الأنظمة الإنزيمية . ولقد وجد أن أكسدة الجلوكوز والبروفات بواسطة مهروس المخ والترسين والأمين أوكسيداز في المخ ، واللييناز في البنكرياس ، والسيفاليناز في المخ لم تتأثر بهذه المادة . أما في الدجاج المسمم ، فإن نوعين فقط من الإنزيمات هي التي فقدت نشاطها بدرجة مؤثرة ، وهما Bu ChE و Ali esterase الخاص في الحبل الشوكي ، واتضح أن الـ chE أكثر تعرضاً للتثبط بدرجة أكبر من Ali esterase .

والآن يمكننا أن نتساءل لو أن افترض المالمين Eart & Thompson الذي يشير إلى أن فقد نشاط الـ Bu chE هو المسئول عن عملية التحلل الميوني صحيحاً ، فإن كل مادة مناهضة لهذا الإنزيم لابد أن تكون سما عصبياً .

إلا أنه قد اتضح مع بعض المناهضات المتخصصة على الـ BuchE أنها غير فعالة كسموم عصبية ، فقد قام Davison عام ١٩٥٣ بدراسة وضع الـ Mipafox — Tocp — DFP O,O-disopropyl-o-p ، والـ Tetraisopropyl phosphate ، والـ N,N,N,-tetra isopropyl pyrophosphoramidate ، والـ Nitrophenyl phosphate ، وقد وجد هذا العالم أن المركبات الثلاثة الأولى تحدث الشلل ، بينما تفشل الثلاثة الأخرى في إحداثه . وفيما عدا الـ Tocp ، فإن التثبط يتساوى في المواد السامة العصبية وغير العصبية . وتشمل هذه الظاهرة ( التثبط ) في حدوث انخفاض سريع للـ BuchE ، متبوعاً بفقد متدرج للنشاط ، ومن ثم يحدث إيقاف كلي لنشاط الإنزيم خلال الست أو الثماني ساعات التالية . أما مع الـ Tocp ، فإن التثبط يكون أكثر امتداداً ، ويظل مستوى النشاط الإنزيمي منخفضاً لمدة عشرة أيام . وفي تجارب أخرى ظل مستوى الـ BuchE بالجهاز العصبي المركزي منخفضاً جداً مع تكرار حقن المثبط لمدة ١٠ — ١٤ يوماً ، ومع هذا لم تظهر أعراض التسمم العصبي . وقد أشار العالم أن طول أو قصر الفترة التي يحدث فيها فقد لنشاط الإنزيم لا ترتبط مع إحداث الشلل .

وقد تمجد الدور الأكثر احتمالاً للـ ChE حديثاً بواسطة العلماء Daviers, Runens Halland عام ١٩٦٠ ، حيث اتضح من أبحاثهم الدور المؤكد للفلورين Fluorine الموجود في المركبات الفوسفورية العضوية المؤكدة . حيث أشاروا إلى أن الضرر البيوكيميائي يتأق من انفراد الفلورين في الداخل in situ ، ومن ثم يحدث انسداد أو إيقاف بعض دورات التحلل ، ولذلك فإن دور الـ chE يعتبر دوراً أولياً ، وليس من الضروري أن يكون هو الدور الرئيسي ، فقد يؤدي تكسير الرابطة  $\text{C-X}$  إلى انفراد

مسبب متحرك سام Toxic moiety ، وهنا يؤثر على التسمم البيوكيماوى . ومن المفهوم الآن أن أى عملية تؤدي إلى تكسير الرابطة  $\text{C-X}$  في الموضوع in situ لانفراد إطلاق أيون الفلوريد ستحدث نفس النتيجة النهائية . ونقطة الضعف الوحيدة في هذه النظرية أنها لا تنطبق على الفوسفات الثلاثي ، الأريل ، ومن المحتمل أن مجاميع الـ Alkyl phenyl الإحلالية أو نواتج تمثيلها قد تعمل كسموم ، ولكن مع ذلك تظل هذه النظرية أكثر قبولاً .

### Vitamin E and neurotoxicity

### ٣ - فيتامين E والتسمم العصبي

نظراً لأن مادة (TocP) تحدث ضموراً للخصيبات ، نزيفاً داخلياً ، فقد ظهر أن مادة (TocP) تتداخل مع تكوين فيتامين E . ولقد أوضح Menuier أن (TocP) يحدث نقصاً ملحوظاً في مستوى التوكوفيرول Tocopherol في بلازما الأرنب ، ومن ثم استنتج أن (TocP) مادة مناهضة لفعل فيتامين E . رحيث إن فيتامين E لا يمنع تثبيط الـ BuchE ، فلا يحدث شللاً في الدجاج مع الـ (TocP) . فعند إعطاء التوكوفيرول والـ (TocP) للدجاج يختص الـ (TocP) من الأمعاء ، بينما لا يحدث امتصاص للتوكوفيرول . وعندما يستمر إعطاؤهم بالتتابع Simultaneously ، فإن إنزيم BuchE هو الوحيد الذي يثبط جزئياً ، أما الدجاج ، فلا تظهر عليه أعراض الشلل حتى الجرعة الثانية من الـ (TocP) . ولم يعرف بعد بدرجة كافية الميكانيكية التي تمنع بها الـ (TocP) امتصاص التوكوفيرول . وبالإضافة إلى ذلك .. فقد تتداخل بعض الكحوليات الدهنية في هذه العملية .

### ٤ - مشاكل علاج حالات التسمم العصبي بالمركبات الفوسفورية العضوية

### The problems of therapy in organophosphates neurotoxicity

من المعروف أن الأوكسيمات والأتروبيين مواد فعالة ضد التأثيرات السامة . ولم تعرف معاملة علاجية دوائية للتسمم العصبي بالمبيدات الفوسفورية العضوية . وينحصر العلاج فقط في الطرق الطبيعية ، أي محاولة إرجاع الجسم لحالته الطبيعية ، أو إعادة توازنه . ونظراً لوجود فترة تسمى الفترة المتأخرة قبل حدوث العلامات الدالة على التسمم العصبي يبرز سؤال بأي شيء نعالج ؟ ومن الناحية النموذجية فإن مهاجمة أماكن الضرر البيوكيميائية تمثل الاتجاه الصحيح والأكثر قبولاً ، ولذا فإن محاولات إصلاح هذه المناطق بعد عدة أيام من حدوث الضرر تبلى مناسبة ومن ثم فإن الاتجاه العمل يتمثل في إسراع شفاء النشاء والمخور العصبي بعد تحطيمه .

ولابد أن تتجه الأبحاث الحديثة في المستقبل ناحية :

- (أ) محاولة معرفة العملية السامة التي تحدث في حالة التأثير السام المتأخر على العصب .
- (ب) معرفة خصائص هذا الضرر ، مع التركيز على محاولات الإسراع من شفاء العصب المتأثر .

### سادساً : التأثير السمي العصبي للمركبات الفوسفورية العضوية في الإنسان : Organophosphates neurotoxicity in man

### Early manifestations of neurotoxicity

### ١ - التأثير السام كما ظهر مبكراً

من بين آلاف الحالات السامة التي حدثت في الآدميين بعد استخدام التراي كوريزل فوسفات لم يثبت أن أيًا منهم تسمم بمادة واحدة فقط ، نظراً لاختلاف العلامات المرضية من سنة لأخرى ، ومن حالات وبائية لأخرى .

وهذه الظاهرة ربما ترجع إلى أن التجهيزات المختلفة للمركبات احتوت على نسبة أكبر من المكونات الأصلية لإسترات التري أويل فوسفات ، أو ربما ترجع إلى الصفات السامة للمواد التي يرتبط بها الـ TeP ، مثل المستخلص الكحولى للزنجبيل ، وزيت Torpedo ، وزيت الطائرات النقي . وبصرف النظر عن السبب ، فإن الصورة التفصيلية للأعراض المرضية سوف تتأثر ، والحالات الوحيدة المؤكدة التي ظهر التسمم فيها نتيجة لمادة نقيية نسبياً ما حدث نتيجة للمبيد الحشرى مبيافوكس فى كمبودج بإنجلترا عام ١٩٥١ .

وأكثر الحالات خطراً سجلت على سيدة كيميائية عمرها ٢٨ عاماً كانت تعمل فى مصنع لهذه المادة على نطاق تجارى صغير . ولقد اشتركت هذه السيدة فى تطوير مختلف المبيدات الحشرية الفوسفورية لمدة ٢١ عاماً قبل أن تنقل إلى المستشفى فى يوم ٢١ أغسطس عام ١٩٥١ . وخلال هذه الفترة كانت تتعرض لعدد من هذه المركبات باستمرار فى العمل .

وفى البداية ظهرت عليها أعراض تسمم نتيجة ملاحظة الـ ChE يوم ٢٠ أغسطس . وقد أمكن إيقاف هذه الأعراض بالحقن بالأتروبين عندما أعطيت ٥٨ ملليجرام فى فترة ٤ أيام فقط . ولقد انخفض معدل إنزيم ChE فى كرات الدم الحمراء ( الأستيل كولين إستريز ) وكذلك فى البلازما ( Butyryl Cholin esterase BuChE ) إلى الصفر . وكانت تبدو صحيحة وعادية بعد ١٤ يوماً من التسمم ، ومن ثم غادرت المستشفى . وخلال الأسبوع الثالث من التسمم الحاد لاحظت ضعفاً فى الأرجل ، ثم عادت للمستشفى مرة أخرى بعد ٢٥ يوماً من ظهور أعراض التسمم الحاد ، حيث لوحظ أنها تعاني من شلل نتيجة لارتخاء الأرجل وضعف العضلات ، ولم تعان من نقص فى حساسية الجلد . وبعد خمسة أيام اكتمل ظهور الشلل فى الأطراف الخلفية ، وتضاعف قوى الأيدى ، ثم بدأت فى التحسن البسيط بعد ٥٦ يوماً من التسمم الحاد . ويتشابه تقدم حدوث الشلل فى الإنسان بعد التسمم بالمبيافوكس مع الـ TeCP .

ويبدو التشخيص المرضى واضحاً ، ويحتل فى حدوث ضرر بالغ للأعصاب الحركية ، مع عدم القدرة على تأدية الوظائف الحركية . وقد أكدت الدراسات المستولوجية الأعراض الإكلينيكية ، حيث تركز الضرر فى الأعصاب وخلايا القرن الأمامى فى الحبل الشوكى ، وفى بعض الحالات فى الخلايا الحركية والنخاع .

## ٢ - المراحل المتأخرة للتسمم العصبى فى الإنسان

### The late stages of neurotoxic effects in man

يمكن تقسيم التأثير المرضى المتأخر إلى قسمين ، وهما : المظاهر العصبية Neural ، والعصبية الإضافية Extra neural . وبعد فترة طويلة من التسمم قد تصل إلى عام كامل يبدأ التحسن على الأطراف الأمامية بدرجة أكبر من الأطراف الخلفية . ولا يؤثر العمر على هذه المعلومات . وخلال هذه المرحلة يكون الشلل على صورة تشنجات ، بدلاً من الارتخاء كما هو الحال فى أولى مراحل

التسمم . ويكون ضمور العضلات شائعاً في الأطراف . وبالرغم من ضمور عضلات الأيدي ، تظل قبضة اليد قوية ، وتحدث عملية تحلل في الأعصاب ، حيث تصبح المحاور غير منتظمة في العرض ، كما يقل عددها ، ويحدث فقد ملحوظ في ميلين الأعصاب ، ونمو متزايد للأنسجة الضامة بالعصب ، كما يضار الحبل الشوكي ، ويحدث تغير في ساق المخ والمخيخ . ولم تسجل حالات تدهور شديدة في الخلايا العصبية في المخ كذلك التي حدثت في الحبل الشوكي .





## الفصل السادس

### التأثيرات الطفرية لمبيدات الآفات

#### Genotoxic effects of pesticides

من أعقد المشاكل في مجال تطوير مبيدات الآفات الحصول على مركب متخصص الفعّل ضد الآفة المستهدفة بحيث لا يحدث أضراراً على الكائنات الأخرى ، بالرغم من التشابه في التركيب الجيني ونظام التمثيل . ويجب أن يؤخذ في الاعتبار أن الاستعمال السيء للمبيدات يحدث تأثيرات جانبية ضارة غير مرغوبة . وتعتبر التأثيرات الجينية الضارة ذات خطورة كبيرة لأنها تضم الأمراض الوراثية الجينية والسرطانات وإلحاق وطيفة التناسل وتشوهات المواليد . ومن المؤسف عدم إمكانية تجنب التأثيرات الطفرية من المبيدات التي يتركز استخدامها على التربة والنباتات ، ومن ثم تدخل في دورة الغذاء الخاصة بالإنسان والحيوان . ولقد حددت وكالة حماية البيئة الأمريكية ثلاثة أنماط من الأضرار الوراثية : (١) في الجينات على المواضيع المختلفة . (٢) تلف وإصلاح الـ DNA . (٣) التبدل الكروموسومي . ويعنى الطفرور الجيني حدوث تغيير في نظام تتابع قواعد DNA في الجين الواحد عن طريق الحذف أو الإدخال أو الإحلال لإحدى القواعد في شفرة هذا الحمض النووي . وبعض المبيدات تظهر التأثيرات الجينية مباشرة ، والتي يمكن ملاحظتها في الفحص الميكروسكوبي ، والبعض الآخر لا يحدث التأثير إلا بعد حدوث مرحلة التمثيل التنشيطي . وقد تظهر التجارب خارج جسم الكائن الحي *In vitro* ، كما في تحضيرات كبد الفأر المتأثلة وراثياً تأثيرات جينية . وهناك نقاط اعتراض على هذه الطريقة تتمثل في مدى واحتمال تطابق نتائج هذه الدراسة في الخارج مع ما يحدث داخل الجسم *In vivo* . والجدول ( ٦ - ١ ) يشتمل على إحصائيات الحالات الموجبة الطفرية لمبيدات الآفات باستخدام النظم المختلفة للاختبارات .

والاختبارات التأكيديّة تشتمل على معرفة التغيرات التي تحدث في النشاط الأيضي للكائن المختبر . ومن الثابت أن الذين اكتشفوا المبيدات لم يحط بهم التأثيرات الجانبية الرهيبة التي يمكن حدوثها بعد التعرض لهذه السموم خلال التطبيق الميداني ، ولذلك تركز الاهتمام على التأثيرات السامة الحادة ، والتي تحدث خلال فترات قصيرة من التعرض للمبيد ، والتي تتوقف حدتها على نوع المبيد ،

جدول ( ٦ - ١ ) : عدد الحالات الموجبة لمبيدات الآفات وعلاقتها بنوع الاختبار .

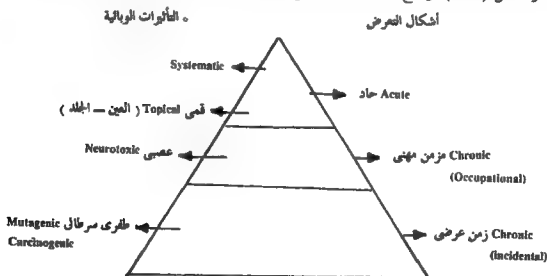
نوع الاختبار الأولى	عدد الحالات الموجبة (+) في المبيدات				عدد الحالات الموجبة (+) في المبيدات						
	حشرية	حشائش	فطرية	المجموع	نوع	حشرية	حشائش	فطرية	المجموع		
					نوع	حشرية	حشائش	فطرية	المجموع		
YE3	٩	٤	٥	١٨	١٣	LST	٨	٦	٣	١٧	
REW	٣	٦	٢	١١	٦١	SCC	٦	١	١	٨	١٣
SAL	٥	٣	٢	١٠	٦٣	SAR	٣	٢	٢	٧	١٩
REP	٣	٣	٣	٩	٦١	YER	٤	١	صفر	٥	١٤
UDH	٥	صفر	٢	٧	٥١	YEH	٤	١	صفر	٥	١٤
WPU	٢	صفر	٣	٥	٦٣	SRL	صفر	٣	٢	٥	٣١
						MVM	صفر	٢	١	٣	١٣
						DLM	صفر	صفر	صفر	صفر	١٠

وخصائصه الطبيعية والكيميائية ، ودرجة الثبات والتوزيع بين مكونات البيئة ، والجرعة ، وطريقة التعرض المباشر أو العرضي وعدد مرات التعرض ، والحالة الصحية والنفسية ، وجنس الإنسان الذى تعرض للسم علاوة على الظروف البيئية السائدة من حرارة ورطوبة وضغط جوى .. إلخ . ولقد سبقت الإشارة إلى مقياس درجات سمية المبيدات ، والذى أقرته منظمة الصحة العالمية WHO ، والذى مجموعه قسمت المبيدات من حيث السمية إلى ثلاثة أقسام ( عالية — شديدة — متوسطة السمية ) ، كما سبق تحديد بعض مدلولات الاصطلاحات في هذا المجال ، مثل : الجرعة السامة Toxic dose ، والمستوى الذى لا يحدث تأثيراً ، No, Effect level ، وقيمة المستوى الحدى Tolerance Value . ومن المعروف أن دراسات السمية تجرى على حيوانات التجارب ، وهى إلى حد ما تسفر عن نتائج قريبة وليست متماثلة لما يحدث في الإنسان ولقد أشار الأستاذ الدكتور عبد الفتاح عبد الحافظ « أستاذ المبيدات بكلية الزراعة — جامعة عين شمس في مقالة بعنوان « مقدمة عن أنواع المبيدات وتأثيرها السمي والوراثي » أنه في الوقت الراهن توجد اتجاهات للدراسات فيزيقية خاصة بالانتقالات غير الخطية للطاقة وهذه تمكن من الاستغناء عن حيوانات التجارب .

وتجدر الإشارة إلى أن أغلب حالات التسمم تحدث من المبيدات الحشرية تليها مبيدات القوارض . ومن أكثر قطاعات الناس تعرضاً للتسمم هؤلاء الذين يشتغلون في المصانع الخاصة بتخليق أو تجهيز المبيدات ، وكذلك القاتمون بالتطبيق الميداني من رش أو نفث ، سواء بالوسائل الأرضية أم الجوية . ومن المؤسف أنه لا توجد سجلات واضحة أو دقيقة في مصر حتى الآن عن حالات التسمم من جراء التعرض المباشر وغير المباشر بجميع أنواعها . ويحدث التسمم المزمن من جراء التعرض لمخلفات وبقايا المبيدات ، ومن ثم تبرز أهمية تحديد الحدود الآمنة لهذه السموم والسموح بتواجدها في المواد

الغذائية والماء والهواء ، وكذلك تحديد الكمية المسموح بتناولها يوميا ، دون أن تؤدي لحدوث أضرار ADI أو acceptable daily intake . ومن أصعب الدراسات تلك التي تحاول الربط بين التعرض للمبيدات وانتشار بعض الأمراض الوبائية ، حيث تمثل عدم توفر البيانات الخاصة بتتابع استخدام المبيدات في منطقة الدراسة العقبة الرئيسية في سبيل الوصول إلى الاستنتاجات والعلاقات الواضحة في هذا الخصوص . وتجربى الآن محاولات جادة لإيجاد علاقة بين التعرض للمبيدات وحالات تليف وسرطان الكبد في الإنسان المصرى من خلال المشروع القومى لأمراض الكبد تحت إشراف الأستاذ الدكتور ميس عبد الغفار .

ومن الثابت أيضاً أن جميع المواد الكيميائية وبدون استثناءات يمكن أن تحدث تأثيرات جانبية ضارة بما فيها التغيرات في حالة وراثية الكائن الحى الذى يتعرض لها وبدرجات متفاوتة ( سرطانات — طفرات — مسخ ) في أجهزة الكائن . والمادة المسخفة هي التي تستحث أو تزيد من حدوث التشوهات الخلقية نتيجة لموت أو تلف خلايا معينة . وتتوقف درجة المسخ على وقت وطريقة المعاملة ، ومستوى الجرعة ، وعدد مرات التعرض ، والحالة الصحية والنفسية للكائن . ومدى التأثيرات الطفرية ، فيقصد بها أى تغيرات في المادة الوراثية ، ولكنها تورث . والمادة المطفرة يقصد بها المادة القادرة على إنتاج طفرة في الخلايا الجرثومية . والطفرة يمكن أن تؤدي إلى العديد من التأثيرات الضارة الطفرية . ولقد أشار Davus عام ١٩٧٧ إلى العلاقة بين درجات وأنواع التعرض للمبيدات والمتغيرات الوبائية المرضية «Epidemiology» ، فقد وجد على سبيل المثال أن الجنس الأسود يتخوى على بقايا د.د.ت أعلى مما يتخويه الجنس الأبيض في جميع الأعمار المختلفة ، كما أن مستوى تعرض الذكور يفوق الإناث ، وبقل التعرض في الناس ذوي المستوى الاجتماعي العالي ، كما توجد علاقة بين التعرض والمعادن الغذائية ، وطبيعة المهنة أو الوظيفة ، وكذلك العوامل المناخية .. والشكل (٦-١) يوضح العلاقة بين التعرض للمبيدات والمتغيرات الوبائية المرضية :



شكل ( ٦ - ١ ) : العلاقة بين التعرض للمبيدات والمتغيرات الوبائية المرضية .

والتعرض الزمن العادى أو المهنى ينحصر العاملين بمصانع المبيدات ، أما التعرض المزمن المرضى فهو ينحصر بأفراد المجتمع كله ، والذي ينتج من وجود أثر من المبيدات فى الغذاء والهواء والماء ولا يمكن تجنبه .

ولقد تناولت الدكتور سوسن الغزالى بكلية الطب — جامعة عين شمس موضوع وبائيات التعرض للمبيدات الحشرية ، وأشارت إلى أهم طرق دخول المبيدات لجسم الإنسان ، ونحصر بالذكر<sup>(١)</sup> عن طريق الجهاز التنفسى ( الاستنشاق ) كما يحدث عند استخدام المساحيق والمخدرات والسوائل ، حيث إن ٥٠٪ من المبيد المستنشق يترسب حول الممرات العلوية للجهاز التنفسى ، ثم يتم بلعها بعد ذلك ، و٢٥٪ تطرد ، والـ ٢٥٪ الباقية تترسب داخل الجهاز التنفسى السفلى<sup>(٢)</sup> عن طريق الجلد ويزداد دخول المبيدات عن هذا الطريق كلما زادت درجة ذوبانه فى الدهون . ولقد ثبت دخول ١٠٠٪ من المبيد عن طريق جلد الخصية ، ثم الرأس والرقبة ( ٣٢ — ٤٧٪ ) . وتتوقف كمية دخول السموم على حالة الجلد ، حيث يزيد الدخول فى وجود حالات الأكزيما فى مناطق الجلد المعرضة<sup>(٣)</sup> عن طريق الجهاز الهضمى ، وهو الطريق الذى يصعب تحديد درجة حدوث التسمم من خلاله ، ويشمل تناول الطعام الملوث ، والتدخين بأيدى ملوثة ، وشرب المياه الملوثة ، واستنشاق المبيدات<sup>(٤)</sup> عن طريق العين ، وخطورة هذا الطريق تتمثل فى التأثير الموضعى للمبيدات على العين . ومن المؤسف أن العاملين فى مصانع تجهيز المبيدات وعمال التطبيق الميدانى فى جميع البلاد الفقيرة لا يلقون أدنى اهتمام لوسائل الحماية من أخطار التسمم بالمبيدات . ومن ثم تدخل المبيدات وتمتص من خلال جميع الطرق الأربعة المذكورة أعلاه ونحصر بالذكر حسب الخطورة . الاستنشاق ، يليه الجلد ، ثم الجهاز الهضمى . ولا توجد حتى الآن أية دراسات عن علاقة التعرض للمبيدات ، وأمراض العيون الشائعة قديماً وتلك التى استحدثت فى المجتمع المصرى .

ولقد عددت الباحثة أهم أوجه التأثيرات الضارة للمبيدات على الأجهزة الحيوية ، بالرغم من عدم وجود إحصائيات على المستوى القومى فى النقاط التالية :

١ — التأثيرات العصبية والتى تصاحب العديد من المبيدات الفوسفورية والكاربامات والكولورينية والبيرثرينات المصنعة وغيرها .

٢ — التأثيرات النفسية والسلوكية وما زالت فى مرحلة الدراسة .

٣ — التأثيرات على الكبد والكلى ، مما يؤدى إلى عدم القيام بالوظائف المطلوبة منهما . ولقد شاعت فى هذه الأيام فى مصر وغيرها من الدول النامية حالات الفشل الكبدى والكلوى ، ولا يمكن استبعاد أثر التلوث البيئى بالمبيدات على هذه الأمراض .

٤ — التأثيرات على الجلد والعيون ، مثل : أمراض الحساسية ، والمياه البيضاء فى العيون .

٥ — التأثيرات على الجهاز التنفسى ، مثل : تليف الرئتين ( مييد التوكسافين ) .

٦ — التأثير الطفرى والسرطانى للمبيدات ، كما فى مركبات الزرنيخ وغيرها .

ولقد أشار الأستاذ الدكتور على زين العابدين « أستاذ الوراثة بكلية الزراعة — جامعة عين شمس » في مقالة عن « التأثير الطفرى لمبيدات الآفات » في الندوة التي عقدت بالكلية في ٢٨ نوفمبر ١٩٨٥ أن حوالي ٩٠٪ من المركبات ذات المقدرة الطفرية لها أيضاً تأثير موجب كسببات للسرطان . كما أشارت تقارير لجنة البحوث التطبيقية التابعة للأمم المتحدة في تقارير ١٩٧٧ و ١٩٨٢ أن ١٠٪ من إجمالي المواليد في شتى أنحاء العالم تعاني أو سوف تعاني من أمراض وراثية خطيرة تعزى أساساً إلى التلوث البيئي المضاعف . ويقسم التأثير الطفرى إلى قسمين رئيسيين للضرر : الأول يمثل الأضرار الصغيرة أو الجينية Micro lesions ، والثاني يمثل الأضرار الكبيرة المراثية أو السيتولوجية Macro lesions . والأضرار الجينية تعنى التغير في محتوى الجين من النيوكليوتيدات ، وهى تشمل طفرات الاستبدال ( إحلال نيوكليوتيدة محل أخرى ) وهذه قد تكون كمية أو نوعية ، بينما تعنى الأضرار السيتولوجية التغيرات في تركيب الكروموسومات .

ولقد قام العالم الياباني الكبير Takashi Sugimura بمعهد السرطان القومي — طوكيو — اليابان بسرد تاريخي عن تطور حالات السرطان الناجمة عن الكيمائيات في الحضارة التي ألقاها في المؤتمر الدولي الرابع للتوكسيكولوجي الذي عقد بمدينة طوكيو باليابان عام ١٩٨٦ . ولقد أشار إلى نجاح بعض العلماء اليابانيين عام ١٩١٥ في إحداث سرطان الأذن في الأرانب عن طريق دهان الأذن بقطران الفحم ، وكانت هذه أول مرة أمكن فيها إحداث السرطان تجريبياً ، وبعد ذلك أمكن عزل بعض الأندروكربونات العطرية السرطانية من القطران في بريطانيا . وفي عام ١٩٣٢ نجح العالمان يوشيدا وساساكي في اليابان في إحداث سرطان الكبد في الفئران بتغذيتها على أرز مخلوط بمادة أوكسي أمينو آزوتولين المذابة في زيت الزيتون ، وفي ذلك اكتشاف مادة ٤ — داي ميثيل آزوبنزين ذات المقدرة العالية على إحداث السرطان في الكبد . وفي عام ١٩٥٧ وجد تاكاهارا ومعاونوه أن المادة الطفرية ٤ — نيتروكينولين ١ — أوكسيد (4NQO) تحدث السرطان بدرجة خطية . وحدث نفس الشيء مع صبغات الآزو والأندروكربونات العطرية ومركبات ن — نيتروزو دايثيل أمين والأفلاتوكسين B<sub>1</sub> ، ولكن هذه المواد لابد أن يحدث لها تنشيط بواسطة سيتوكروم p450 حتى تحدث التأثير الطفرى ، ولذلك لا تعطى هذه المركبات نتائج إيجابية عندما يختبر فعلها الطفرى والسرطاني بواسطة البكتريا ( سالونولا — إيشيرشيا ) ، والتي لا تحتوي على هذا السيتوكروم . كما ثبت أن المركب (4NQO) يجب أن ينشط بعمليمات التمثيل حتى يحدث التأثير الطفرى أو السرطاني ، وهذا يشير إلى أن المركب الأصلي قد لا يكون قادراً على إحداث هذه التأثيرات الخطية ، بينما أحد نواتج تمثيله تكون قادرة على إحداث السرطانات والطفرات . ولكن مسار التمثيل يختلف عن مسببات السرطان الأخرى . وعمليات إحداث السرطان معقدة للغاية ، وتشتمل على الأقل على خطوتين هما الإبتداء Initiation وهذا يرتبط بالتأثير الطفرى المباشر للمادة الكيميائية ، ثم التطوير Promotion وهذه تشمل عدة خطوات نهايتها تمثل تغير الخلايا السرطانية إلى حالات خطية من الأورام . والمواد التي تسبب التطور في حالة الخلية السرطانية يطلق عليها مادة مشجعة أو مطورة للورم مثل ، TPA ( تتراديكانويل فوريول أسيتات ) ، وهذه المادة

غير قادرة على إحداث السرطان في الميكروبات ، أو في الخلايا الحيوانية المزروعة ، ومن ثم تصنف كمادة سامة طفرية .

ويمكن القول بوجه عام إن المواد الطفرية والسرطانية لها تأثيرات جينية سامة على مختلف الأنسجة ، ويؤدي تراكم هذه التأثيرات الجينية إلى هرم الخلايا ، ومن ثم هرم الأفراد المصابة . ومن هذا المنطلق يمكن القول إن جميع المواد الكيميائية يجب أن تتعرض للاختبارات الخاصة بالتأثيرات الطفرية قبل التوصية باستخدامها . ولقد حدد الأستاذ الدكتور عصام النحاس بمعمل بيولوجيا الخلية بالمركز القومي للبحوث نوعية المواد التي لها أولويات خاصة لإجراء الاختبارات عليها ( مييدات أو غير مييدات ) فيما يلي :

- ١ - المواد التي لها تأثير مشيط على نخاع العظام .
- ٢ - المواد التي تؤثر على البويضات وعلى الحيوانات المنوية وتؤثر على الخصوبة .
- ٣ - المواد التي يشبه أن يكون لها تأثيرات طفرية .
- ٤ - المواد التي تؤثر على الانقسامات الميتوزية .
- ٥ - المواد التي تؤدي إلى تشوهات الجنين .
- ٦ - المواد التي تؤدي إلى الإصابة بالسرطان .
- ٧ - المواد التي تؤثر على نمو الأعضاء وصلاحيتها .
- ٨ - المواد التي تستخدم لفترات طويلة وتعرض لها العشائر المختلفة .

وبالنسبة لطرق الاختبارات المناسبة يجب أن يكون معلوماً أنه لا يوجد اختبار واحد قادر على إعطاء نتيجة كاملة عن التأثير الطفرى لذلك لابد من اختيار عدة اختبارات لكي تعطينا الفكرة المناسبة عن المادة المراد اختبار تأثيرها الطفرى . ومن الأحسن إجراء هذه الاختبارات على الحيوانات وهي أفضل من تلك التي تجرى على الدروسوفلا والأهمك والطيور والنباتات . ومن الشائع استخدام الفئران البيضاء الصغيرة أو الكبيرة وخنائير غينيا . وتقسم الاختبارات إلى نوعين أساسيين هما : (١) اختبارات الاختلالات الكروموزومية (٢) . الاختبارات الأولية التي تقيس الاختلالات في الحمض النووى DNA .

وتعتبر النباتات الراقية من الأنظمة البيولوجية الهامة المستخدمة في اكتشاف ودراسة التأثير الطفرى لمبيدات الآفات كملوثات للبيئة . وقد أجمع الباحثون على إمكانية استخدام النباتات لتحديد مقدرة المواد الكيميائية أو المبيدات على إحداث تغير وراثى ، سواء على مستوى الجين ، أم على مستوى الكروموسوم ( جرانت ١٩٨٢ ) وتتميز النباتات بعدة مميزات في هذا المجال منها :

- ١ - النباتات الراقية مميزة النواة ، أى تشابه كروموسوماتها مورفولوجيا وتركيبيا مع كروموسومات الثدييات والإنسان .
- ٢ - يوجد تناظر بين التأثير الطفرى للمبيدات وغيرها من الكيميائيات على النباتات وغيرها من الكائنات الأخرى .
- ٣ - يتميز كثير من الأنواع النباتية بسهولة دراستها السيولوجية .

٤ - بعض الأنواع النباتية لها دورة حياة قصيرة بالمقارنة بالثدييات .

٥ - سهولة إجراءات الاختبارات وقلة التكلفة وتوفير الوقت .

٦ - يمكن إجراء التجارب في المعمل وفي الحقل .

ولقد افترضت الدكتوراة ابتسام حسين بقسم الوراثة بكلية الزراعة - جامعة القاهرة مجموعة من الاختبارات تشمل ثلاثة أنظمة بيولوجية من مميزة النواة على النحو التالي :

(أ) اختبار التحول الجيني في الانقسام المتوزي في الخميرة .

(ب) اختبار الطفرات المميتة المرتبطة بالجنس في الدروسوفيلا .

(ج) دراسة مشابهاة الإنزيمات في الدروسوفيلا باستخدام التفريد الكهربى .

(د) دراسة التغيرات في التفريد الكهربى لبروتينات البذرة في الفول .

وبالنسبة لعلاقة الطعام والعادات الغذائية بحدوث السرطانات في الإنسان ثبت أن مكونات الطعام لها دخل كبير في هذا الخصوص . فقد وجدت علاقة مؤكدة بين نسبة الدهن في الطعام وسرطان الثدي . وتسبب مركبات الأيدروكربونات العطرية الناتجة عند شواء اللحم والسلك تأثيرات سرطانية . وأمكن إحداث سرطانات من تناول السردين المجفف في الشمس ، وتم تحديد المركب المسؤول عن هذا التأثير ، ونفس الشيء من البلوييف . ومعظم المركبات السرطانية والطفرة عبارة من أمينات حلقة غير متجانسة . كما وجد الباحثون مسببات طفرة في القهوة والشاي والمشروبات الروحية والتوابل ، وبعضها يكون ذا نشاط مباشر ، والأخرى يستلزم موررها بعمليات تثليل وتحول حتى تظهر تأثيرها الطفرى . وليس معنى ذلك أن كل شاربى القهوة يصابون بأمراض سرطانية ، أو تحدث لهم تغيرات طفرة لأن الأثر النهائي يرتبط بالعديد من العوامل . ولقد ثبت أن البن الحالى من الكافيين والويسكى المقطر لا يسبب تأثيرات طفرة بينا البوظة المجهزة من الشعير ، خاصة إذا تم حرق الشعير قبل تجهيز البوظة أو البراندى ذات تأثيرات طفرة .

وفي نهاية هذه المجالة المختصرة يرى المؤلفان أن الوقت قد حان لإنشاء معمل علمى على مستوى عال من التاهيتين التجهيزية والعلمية يقدم كل الدول العربية بمخص بدراسة التأثيرات الطفرية لكل المبيدات المستخدمة فعلاً في مكافحة الآفات ، وتلك التي ما زالت في مرحلة التجريب . ونقترح أن يطلق عليه « المعمل المركزى العربى للدراسات الطفرية والسرطانية للمبيدات » ويجب أن يكون لهذا المعمل علاقات وثيقة مع المعامل الأخرى داخل الوطن العربى والجامعات المختلفة . وهذا المعمل يمكن المسئولون عن برامج لمكافحة من اتخاذ القرار الصحيح عند بدء تقييم المبيد ، وقبل تسجيل صلاحيته للتطبيق . ويشارك في هذا العمل المتخصصون من وزارة الزراعة والصحة والبحث العلمى والبيئة والجامعات ومراكز البحوث المختلفة . وهناك بعض النقاط الهامة الواجب مراعاتها والعمل بها قبل التوصية بأى مبيد .

١ - الإلمام الكافى بالخواص الطبيعية والكيميائية والبيولوجية للمركب مجال الدراسة .

- ٢ - معرفة جوانب السلوك البيئي للمركب وتفاعلاته المختلفة في الأنظمة الحيوية وغير الحيوية .
- ٣ - التأكد من الفاعلية البيولوجية وجميع نواحي السمية الحادة والأخطار البيئية وضرورة الحصول على بيانات الهيئات والمنظمات العالمية في هذا الشأن .
- ٤ - يتصح بإجراء اختبارات التأثير الفطري قبل إجراء اختبارات السمية توفيراً للوقت والإمكانات ، حيث إن الأخيرة تستغرق من ٣ - ٥ سنوات .
- ٥ - ضرورة توحيد الاختبارات الطفرية واستخدام سلالات قياسية في جميع المعامل .
- ٦ - ضرورة إجراء فحص خلوي روتيني على جميع العاملين في مصانع المبيدات ورجال التطبيق ، ومن يتعرضون لهذه السموم بالطرق المباشرة أو العرضية .
- ٧ - ضرورة تطوير نظم تسجيل المبيدات وتداولها وتخزينها ونقلها ، وكذلك تطوير وسائل التطبيق الميداني لتقليل التلوث البيئي .
- ٨ - العمل على ترشيد استخدام المبيدات وتطوير طرق ووسائل الكشف عن التأثيرات الطفرية والسرطانية لهذه السموم .
- ٩ - ضرورة تبادل المعلومات مع جميع الجهات العلمية الموثوقة التي تعمل في نفس الميدان ، والالتزام بميثاق دولي تحترمه جميع الدول .



## الفصل السابع

الإحياءات الوقائية من خطر التسمم بالمبيدات

أولاً : بالنسبة للإنسان .

ثانياً : بالنسبة للحيوان .



## الفصل السابع

### الاحتياطات الوقائية من خطر التسمم بالمبيدات

تعتبر المبيدات المستعملة في مكافحة الآفات شديدة السمية للإنسان والحيوان ، مما يوجب اتخاذ كافة الاحتياطات عند تداولها واستخدامها وتخزينها .

وقد أصدرت وزارة الزراعة المصرية مجموعة من الإرشادات الواجب مراعاتها عند استعمال المبيدات :

#### أولاً : بالنسبة للإنسان

الاحتياطات العامة والخاصة بالوقاية من خطر التسمم بالمبيدات

١ — يلاحظ أن المبيدات المستخدمة شديدة السمية ، لذلك يجب أن يكون عمال الرش أصحاء ، أجسامهم خالية من الجروح وغالية من الأمراض المزمنة ، ويفضل طوال القامة منهم .

٢ — يجب أن يلبس عامل الرش بدلة خاصة بالعمل من قماش متين ، ويتجنب العمل بدونها ، أو رفع أرجلها إلى أعلى الركبتين ، حتى لا تتعرض السيقان لملوث الرش أثناء العمل .

٣ — يجب على العامل أن يلبس قفازاً وحذاء من الكلوتشوك أثناء استعمال محاليل الرش المركزة ، كما يتعين فتح عبوات المبيدات تدريجياً ، خاصة في الأماكن الشديدة الحرارة ، وذلك بقصد عدم خروج غازات محبوسة من فتحة العبوة دفعة واحدة وبكميات كبيرة يتسبب عنها حالات تسمم حادة للعامل إذا اندفعت في أنفه .

٤ — يجب عدم خلط وتقليب محاليل رش بواسطة اليد ، بل بواسطة قطعة من الخشب .

٥ — عند انسداد البشوري بمواد الرش يجب فكه وتنظيفه ، ثم إعادة تركيبه أو تسليكه بواسطة سلك ، ويتجنب نفخه بواسطة الفم .

٦ — يجب تجنب الرش ضد الريح .

٧ — يجب وضع لافتات على المساحات المرشوشة لخطر دخول هذه المناطق وتناول ما بها من محاصيل أو خضروات أو فاكهة .

٨ — عند تلوث أي جزء من الجسم بالملوث المركز يجب غسله جيداً بالماء والصابون .

- ٩ — يجب تجنب التدخين أثناء العمل والأيدى ملوثة بالكيماويات .
- ١٠ — يجب تجنب تناول أى طعام أو شراب أثناء العمل ، ويجب قبل الشرب أو تناول الطعام غسل الأيدى والوجه جيداً بالماء والصابون لإزالة كل ما علق بها من مواد سامة أثناء العمل .
- ١١ — يجب تخزين المبيدات فى مخازن مستوفاة للشروط بعيدة عن المكولات ومواد العلف ، وبعيدة عن أيدى الأطفال ، وعدم تخزينها فى المنازل . ولا يصح الدخول لمخازن المبيدات فور فتح بابها ، بل يتعين الانتظار دقائق قليلة لتبويتها ، كما يجب فتح المخازن بصفة دورية حتى لا يفسد جو المخزن إذا بقى مغلقة مدة طويلة . ويلاحظ ان المبيدات السائلة قابلة للاشتعال السريع ، لذلك يجب اتخاذ كافة الاحتياطات اللازمة للوقاية .
- ١٢ — يجب أن ينظف العمال أنفسهم جيداً بالماء والصابون عقب الانتهاء من العمل اليومي ، مع تغيير ملابس العمل بملابس أخرى ، ويدخل فى هذه الملابس غطاء الرأس .
- ١٣ — يجب تجنب التغذية على النباتات النامية فى الحقول المعالجة بالكيماويات ، مثل : اللوخية ، واليامية ، والرجلة وغيرها ، بل يجب إعداد هذه النباتات المأخوذة من حقول القطن المعالجة .
- ١٤ — يجب تجنب استعمال الحشائش النامية من حقول القطن المعالجة فى تغذية الحيوان .
- ١٥ — يجب تجنب إلقاء بقايا محاليل الرش المستعملة فى العلاج فى الترع أو قنوات الري والمصارف ، حيث إنها تسمم الأممك ، وفى هذا خطورة على الإنسان عند التغذية عليها . هنا .. علاوة على تسمم المياه التى تستعمل للشرب ، وفى هذا خطورة على صحة الإنسان والحيوان ، وللسبب السابق ذكره يجب أيضاً على عمال الرش تنظيف أيديهم وأرجلهم جيداً بالماء والصابون بعيداً عن قنوات الري وقبل النزول فيها للاستحمام عقب الانتهاء من العمل .
- ١٦ — يجب عدم غسل الملابس الملوثة بمواد الرش فى قنوات الري ، بل يجب غسلها عقب كل يوم فى وعاء بعيداً عن قنوات الري وتركها لتجف لاستعمالها نظيفة فى اليوم التالى . ويجب أن تلقى مياه القسيل على الطريق .
- ١٧ — على حالة وجود بقايا من محلول الرش يتخلص منها بسكبها على أرض الطريق ، كما يجب غسل عبوات المبيدات الفارغة وعدم استعمالها فى غرض آخر بخلاف تحضيرات المبيدات ، أو تخزينها بعد غسلها ، وذلك متعاً للتسمم .
- ١٨ — لابد من وجود شنترة إسعاف مع كل حبة رش ، وتحتوى على الآتى :
- (أ) كيلو جرام ملح طعام .
- (ب) كوب من الألو متيوم .
- (ج) معلقة كبيرة .

١٩ - تختار مديرية الصحة ومديرية الشؤون البيطرية بالمبيدات التي سيجرى استخدامها ،  
وتوافق الاستخدام لاتخاذ الإجراءات الواجبة للإسعافات في حالة الضرورة .

### ثانياً : بالنسبة للحيوان

- ١ - يجب تخزين المبيدات في مخازن مستوفاة للشروط بعيداً عن مواد العلف .
- ٢ - استبعاد حيوانات المزرعة من الحقول عند القيام بعمليات الرش لوقايتها من أضرار المبيدات ورذاذها .
- ٣ - حظر دخول المواشي إلى المناطق المرشوشة .
- ٤ - يجب تجنب التغذية على الحشائش المأخوذة من حقول مرشوشة .
- ٥ - عدم استعمال عبوات المبيدات في الشراب ، حتى ولو تم غسلها .
- ٦ - يجب غسل عبوات المبيدات وملابس العمال الملوثة ، والتخلص من فائض محاليل الرش على الطريق بعيداً عن قنوات الري والترع والمصارف .
- ٧ - تفضية الحيوانات على مواد علفية جافة ، والابتعاد عن المواد الخضراء .
- ٨ - عدم استعمال مصارف المياه القريبة المناطق المرشوشة .



## الفصل الثامن

### تمثيل ميدان الآلات

أولاً : مقدمة .

ثانياً : أهم طرق تمثيل ميدان الآلات .





## الفصل الثامن

### تمثيل مييدات الآفات

#### أولاً : مقدمة

تزايدت مجالات البحوث في سبيل إيجاد وتطوير طرق بديلة عما هو موجود لمكافحة الآفات الضارة ، ومع هذا .. مازالت الكيمائيات تمثل الوسائل الأساسية كواقيات للنباتات والحيوانات من العديد من الآفات الضارة والتابعة لمفصليات الأرجل . وتشير الدلائل إلى استمرار هذا الوضع في المستقبل .

وتطلع العلماء إلى الاستخدام الفعال للمييدات غير الثابتة والمتاحة ، بالإضافة إلى محاولات الحصول على مركبات جديدة ذات طرق تأثير مختلفة ، علاوة على تخصصها الكبير ضد بعض أنواع الآفات . وتحتاج بحوث الحصول على مركبات جديدة ، وكذلك إعادة تقييم كفاءة المركبات المستخدمة فعلاً إلى دراسات مكثفة لمعرفة السلوك الكامل والتأثيرات البيئية ، خاصة على الكائنات الحية لهذه المركبات .

ومن المطلوب إجراء التقييم تحت ظروف مقارنة لتلك التي سيستخدم فيها المبيد ، ومن ثم يمكن الحصول على معلومات قيمة من الدراسات التي تجرى في البيئة المتحكم في ظروفها في مجال تمثيل أو تحول المركبات بواسطة الحشرات والنباتات والحيوانات الأخرى . ومن الأهمية بمكان الكشف عن جميع المركبات والنواتج التي تنتج من تمثيل المركب الأصلي ، وكذلك تعريفه وتقييم نشاطه البيولوجي . وأصبح هذا العمل أقل صعوبة في الوقت الراهن ، نظرًا لتوفر الأجهزة المتقدمة ، والإمكانات غير المحدودة في مجال تحليل المبيدات . وتجب التفرة بين التحولات غير البيولوجية ، والتي ترتبط بالظروف البيئية السائدة حول المركب ، مثل : الحرارة والضوء والرطوبة وغيرها ، وبين التحولات أو التمثيل الحيوي ، الذي يحدث داخل جسم الكائن الحي ، ويرتبط مدى ودرجة حدوثه بالنشاط الإنزيمي ، وهو ماسمحول إلقاء الضوء على طبيعة هذه التحولات ، والتي تؤثر مباشرة بمدى حدوث التسمم ومظاهره الخارجية والداخلية . وليكن معلومًا من البداية أن عمليات

التمثيل إما أن تؤدي إلى فقد السمية أو إلى زيادتها . وكثير من المبيدات القليلة السمية نسبياً تتحول داخل أجسام الحشرات وغيرها من الكائنات الحية إلى صور أو مركبات أخرى غالباً ما تكون أكسدية ذات سمية عالية ، كما في حالة مركب الملاثيون الذي يمثل إلى الملاثيوكسون . ومن هنا المفهوم يجب التنويه إلى أن الباحث في مجال سمية المبيدات عليه ألا يركز بمجوده على تأثيرات المبيد الأصلي في الأوساط مجال الدراسة ، ولكن بالضرورة عليه أن يتناول كذلك تأثيرات نواتج التمثيل ، والتي قد تكون أكثر خطورة من المركب الأصلي من جميع الوجوه .

ويجب أن يكون معلوماً مدى شدة الارتباط بين تمثيل المبيدات ، وطريقة إحداثها السام . وهناك المتناظران تلزم دلوستهما بدقة لفهم ومحاولة تحسين الاختيارية والأمان لهذه الجزيئات السامة . ومن الثابت كذلك أن الكائن الحي يغير من المبيد ، وفي نفس الوقت يغير المبيد الكائن الحي . وفي الحقيقة أن معظم المبيدات عبارة عن مركبات أولية Propenticides . واكتشاف المبيدات الجديدة يتطلب ويشتمل على العديد من الاتجاهات البحثية ، مثل : البحوث في مجال المركبات الطبيعية ، والاختبارات التفصيلية العشوائية بين المركبات ، ونحوير في التركيبات الخاصة بالسموم المعروفة ، وتغيرات في طرق الاختبارات التفصيلية بحثاً عن تراكيب ذات نشاط وفاعلية ، والدراسات المقارنة عن الكيمياء الحيوية والقسيولوجية . وهناك اعتبارات تحدد مدى ملاءمة المبيد ، وهي المعايير الطبيعية الكيميائية ، وطريقة التأثير والتمثيل . وصفات المبيد التي تتحكم في النفاذية والانتقال والتداخل مع السطح المستهدف تتوقف على المعايير الطبيعية الكيميائية ، أما الاستجابة البيولوجية ، فيمكن تقييمها من تقدير وظائف الصفات الخاصة بالجزء من حيث النشاط الإلكتروني والتأثير ، والكره للماء وغيرها .

والبحوث في مجال التفاعلات التنشيطية الحيوية ضرورة لفهم العلاقة بين التركيب والفاعلية للمبيد ، وكذلك طريقة التأثير والتوكسينولوجي . والمبيدات الأولية التي بها مجاميع واقية ضد التحلل الحيوي تهدف تحسين :

(أ) الاختيارية الناجمة عن الاختلافات بين الأنواع ، خاصة في مجال التوازن بين تفاعلات النشاط وققد السمية .

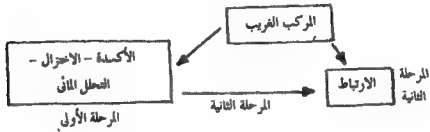
(ب) الانتقال لأعلى Uptake نتيجة لصفات التوزيع المعدلة .

(ج) الثبات الناجم عن التفاعلات التمثيلية المغايرة ، وكذلك الضوئية الكيميائية .

ومعظم المبيدات تكشف - وبتركيبات ملائمة - دون سابق معرفة عما إذا كانت الفاعلية البيولوجية ستحدث مباشرة ، أو نتيجة التنشيط . والمجاميع الإحلاية المسؤولة عن التنشيط الحيوي يمكن إدخالها في الجزء لزيادة النشاط البيولوجي ، أو لتقليل الأضرار والسمية . ونواتج التمثيل المرتبطة تعطى احتمالات ممكنة للتفاعلات الوسطية .

ويجب أن تكون المبيدات على درجة كافية من الثبات والذوبان بما يلائم الصناعة والتخزين والمستحضر الفعال والاستخدام الأمثل . والمجاميع الواقية ضد الانحيار الحيوى تستخدم لتغيير ذوبان وصفات التوزيع الجزيئى للمركب ، كما أن هذه المجاميع تساهم - إلى حد كبير - فى تحقيق السمية الاختيارية بين الأنواع .

والتحولات الكيميائية الحيوية للمواد الغريبة تسرع بواسطة العديد من التفاعلات الإنزيمية ، والتي تختلف باختلاف الأنواع .. كما فى الشكل ( ٨ - ١ ) :



شكل ( ٨ - ١ ) : التحويلات الكيميائية الحيوية للمواد الغريبة .

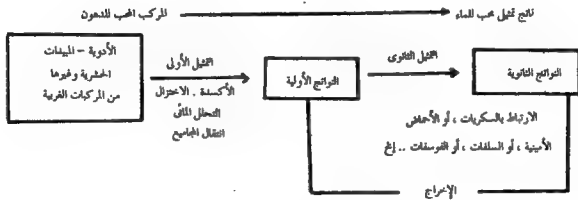
تتميز الحشرات بقدرتها على تمثيل المبيدات الحشرية العضوية الخلقية ، كما ترتبط مقاومة الحشرة لفعل المبيدات الحشرية بقدرتها السريعة على تمثيل المبيد الحشرى إلى مركب غير سام . ومن الصعب إيضاح إمكانية وجود نظام إنزيمى معقد قادر على تمثيل المركب داخل الكائن الحى . وقد تركزت معظم الدراسات فى هذا المجال على الحشرات . والسؤال المطروح الآن : هل للمبيد القدرة على تخليق بعض الإنزيمات داخل الكائن الحى ؟ ومامدى تأثير العوامل الوراثية فى إظهار هذا التأثير ؟ وهل تحتوى الحشرة نفسها على نظام إنزيمى قادر على تمثيل المركب ؟ . ولعل السؤال الأخير أكثر قبولاً من الوجهة العلمية .

أظهرت الدراسات قدرة الحشرات وغيرها من الكائنات الحية فى إظهار مجموعة من النظم الميكانيكية التى تسمح لها بالحياة بعد تعرضها لمعد كبير من المواد الضارة ، سواء أكانت من أصل حيوى Biotic ، أم غير حيوى Abiotic . ويعتبر النظام الوقائى البيوكيميائى Biochemical defense system من أهم هذه النظم ، ويعطى للحشرة القدرة على تحدى الإنسان عند إنتاجه للمبيدات العضوية الخلقية الحديثة . ويمكن اعتبار أن نمو وإظهار صفة المقاومة فى الحشرة من خلال قدرة الإنزيمات السريعة فى إبطال مفعول السم هى ترجمة لعملية الانتخاب الطبيعى Natural Selection Process .

ومعظم الكيمائيات التى تتعرض لها الكائنات الحية عبارة عن مركبات محبة للدهون Lipophilic وتتميز هذه المركبات بقدرتها على النفاذ خلال الحاجز الخارجى الوقائى للكائن الحى ، ثم توزع نفسها

بعد ذلك في الأنسجة . وتعمل المواد القابلة للذوبان في الدهون Fat-Soluble materials إلى التراكم والتجمع في الأنسجة . ونظرًا لخصائص هذه المواد الطبيعية والكيميائية ، فلا يمكن إزالتها من الجسم في الوسط المائي أو القطبي ، وهو وسط الإخراج Excretion دائمًا . وللتخلص من هذه المشكلة تقوم الكائنات الحية بعملية ، الفرض منها تحويل هذه المركبات الغريبة المحبة للدهون إلى مركبات أكثر قطبية أو مواد محبة للماء Hydrophilic materials ، والتي يمكن التخلص منها خلال نظم الإخراج العادية . وتحدث هذه العملية على مرحلتين أساسيتين يطلق عليهما : مرحلة التمثيل الأولى Primary metabolism ، ومرحلة التمثيل الثانوي « Secondary met. » . وتم في مرحلة التمثيل الأولى عمليات الأكسدة Oxidation ، أو الاختزال Reduction ، أو التحلل الحيوي المائي Hydrolytic biotransformation ، وفيه تضاف المجموعة القطبية إلى جزء المركب . وفي بعض الحالات يتم إخراج نواتج التمثيل الأولى مباشرة ، وفي الغالب يتم ذلك بعد مرحلة التمثيل الثانوي ، حيث يتكون مركب قابل للذوبان في الماء مرتبطًا مع بعض المواد الداخلية Endogenous materials ، مثل : الجلوكوز Glucose ، وحمض الجلوكورونيك Glucuronic acid ، والكبريتات Sulfate ، والفوسفات phosphate ، والأحماض الأمينية Amino acids . وفي النهاية تتحول المركبات القابلة للذوبان في الدهون إلى مركبات محبة للماء يتم التخلص منها بالإخراج بعد أن تمثل . وترتبط هذه العملية بنقص النشاط الحيوي ضد الحشرات المستهدفة ، وكذلك بنقص سمية المركب فيما يطلق عليه عملية فقد السمية Detoxication ، حيث يمكن التخلص من المادة السامة داخل الأنسجة .

ويوضح الشكل (٨-٧) مسارات تمثيل المركبات الغريبة والمحبة للدهون Lipophilic :



شكل ( ٨ - ٧ ) : مسارات تمثيل المركبات المحبة للدهون .

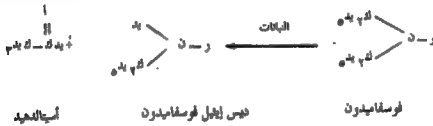
## ثانيا : أهم طرق تمثيل ميبدات الآفات

ويمكن استعراض أهم طرق ومسارات تمثيل ميبدات الآفات بالمركبات الأكثر شيوعاً فيمايلي :

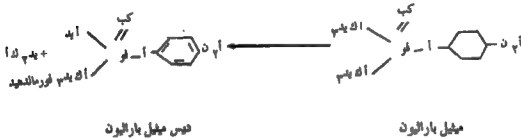
### Oxidation

#### ١ - تفاعلات الأكسدة

أ - فقد مجاميع الألكيل المتصلة بذرة النيتروجين في المركبات النيتروجينية N-dealkylation



ب - فقد مجاميع الألكيل المتصلة بذرة الأكسجين في المركبات الفوسفورية O-dealkylation



( ج ) تكوين الإيوكسيدات Epoxidation



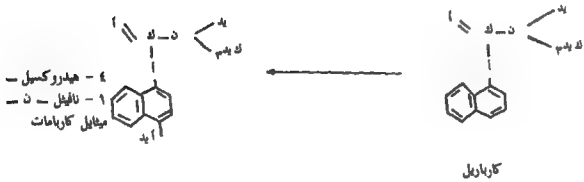
د - فقد الكبريت Desulfuration



على المركبات الفوسفورية العضوية  
الخضرة على الكبريت فوق الرابطة  
الزوجية

مشتقات أكسجينية

هـ - أيدروكسلة الحلقة العطرية Hydroxylation of ring



كارباميل

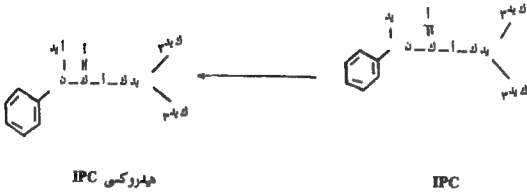
و - أيدروكسلة السلسلة الجانبية Hydroxylation of side chain



كارباميل

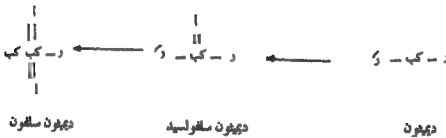
١ - نافييل - ن - هيدروكسيل ميثيل كاربامات

## ز - أكسدة ذرة النيتروجين N-oxidation



## Sulfoxidation

## ح - تكوين السلفوكسيدات



## الأهمية

تعتبر الأكسدة بإنزيمات Mixed Function Oxidases (MFO) من أهم أنواع التفاعلات التي تلعب دوراً في التمثيل الأولي للمبيدات الحشرية وغيرها من المركبات الغريبة ، حيث تقوم هذه الإنزيمات في معظم الأحيان بدور أساسي في تحديد النشاط البيولوجي أو السام للمركب الغريب . وبناء على ذلك .. فإن الحيوانات التي تحتوي على معدلات عالية من هذه الإنزيمات تظهر درجات كبيرة من التحمل ضد كثير من المركبات . وتقوم هذه الإنزيمات بدور هام في مقاومة الحشرات لفعول المبيدات .

وقد أجريت الدراسات القديمة لهذه الإنزيمات على الثدييات ، ووجد أنها توجد أساساً في الكبد ، وحدث ما في الأنسجة الأخرى ، مثل : الرئة ، والكلية ، والأمعاء ، والجلد . وهناك دراسات حديثة مقارنة ثبت وجود هذه الإنزيمات في عدد كبير من الكائنات الحية . وقد وصفت إنزيمات Oxidases في المملكة الحيوانية في معظم الفقاريات ( الطيور - الثدييات - الأسماك - الزواحف - اليرماتيات ) كما وجد أن هذا الإنزيم في اللافقاريات له نفس الصفات الأساسية الموجودة في كبد الفقاريات . كما لوحظ وجوده في أنسجة بعض مفصليات الأرجل ( الحشرات ) ، والديدان ، والقشريات المائية ، والأرضية ، والقواقع الأرضية ، والمائية . أمي أن توزيع إنزيمات ( MFO ) لا تقتصر على حيوانات معينة في المملكة الحيوانية . وأكثر من هذا وجدت هذه الإنزيمات في أنسجة النباتات الراقية ، والخميرة ، والفطر ، والبكتيريا الهوائية . وبذا يمكن القول إن هذه الإنزيمات تنتشر في المملكة النباتية والحيوانية . ويوحى هذا الانتشار بقدرة الإنزيم على القيام بوظيفة عامة لها أهمية كبرى في عدد كبير من الكائنات الحية . ونعم هذه الدراسة بمناقشة أهم خصائص إنزيمات ( MFO ) ودورها الهام في تمثيل المبيدات الحشرية ، وبالتالي مقاومة الحشرة لقتلها .

لوحظ في جميع أنواع الفقاريات واللافقاريات أن إنزيم MFO المسئولة عن تمثيل المركبات الغريبة دائماً ما تكون مصحوبة بالمكون الميكروسومي Microsomal Fraction للنسيج المتجانس ، والتي تنشأ من الشبكة الإندوبلازمية للخلية Endoplasmic reticulum . وتظهر هذه الإنزيمات درجة عالية من عدم التخصص ، وميل للمركبات القابلة للذوبان في الدهون ، والتي تمثل من خلال تفاعلات تشمل مجاميع وظيفية عديدة . ومن هذه التفاعلات :

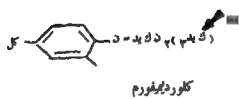
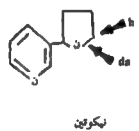
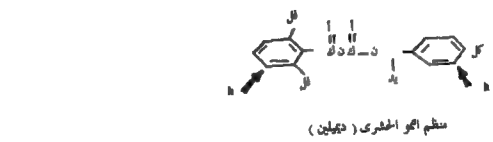
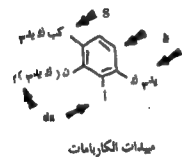
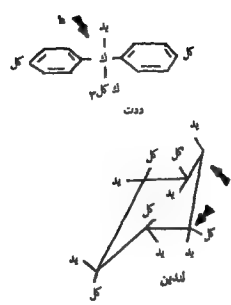
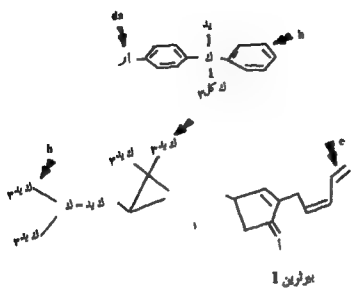
- أ - الهيدروكسلة : للمركبات العطرية والحلقية والأليفاتية
- ب - فقد الألكيل للإثيرات ومشتقات الأمين .
- ج - الأكسدة للتيوإثيرات إلى سلفوكسيد وسلفون
- د - الأيوكسدة للمركبات العطرية والأوليفينية ذات الروابط الزوجية
- هـ - فقد الكبريت

وفيما يلي بعض الرسوم التوضيحية التي تبين أماكن مهاجمة المبيدات بواسطة هذه الإنزيمات ، مما يؤدي إلى تكوين نواتج تمثيل متباعدة في التأثير البيولوجي والسلوك العام :

وللخروج باستثناء من الحصر السابق ، فإن هيدروكسلة مركب الديا فلوروبنيزون ، وفقد مجموعة الميثيل Demethylation لمركب كلور ديفوروم تعطى أمثلة أخرى توضح دور وأهمية الأكسدة Mixed Function Oxidation في تمثيل العديد من أنواع الكيمائيات المستخدمة في مكافحة الحشرات .

وحيث إن إنزيمات MFO من أهم الإنزيمات التي تلعب دوراً كبيراً في تمثيل المبيدات ، فإنه من الضروري معرفة تقنيات أو ميكانيكية عملها . ولقد أوضحت الدراسات خارج جسم الحشرة :





*vitro* حاجة الإنزيمات إلى الوسيط NADPH والأكسجين لإتمام التفاعل الذى يمكن توضيحه فى المعادلة التالية :



وقد أمكن إثبات دور هذه الإنزيمات فى مقاومة الحشرات لفعل المبيدات عن طريق عدد من الأدلة القاطعة ، بعضها داخلى *in vivo* ، والذى تمثل فى الدور الذى تقوم به المنشطات ، مثل : البيرونييل بيوتوكسيد ، والميثيلين ديوكسى فينيل ( السيسامكس ) ، والذى أمكن بواسطتها إيقاف عملية تكوين إيبوكسيد الألدرين ، ولكنها نشطت مركبات الفوسفوروثيونات داخل جسم الحشرة ، كما أنها تثبط أكسدة الكاربامات خارج جسم الثدييات فى مستحضرات الكبد . ومن الأدلة الخارجية *En vitro* تلك التى اعتمدت على التقييم الحيوى لإنزيمات MFO المستخلصة من أنسجة الحشرات ، وتم دائماً بالقياس المباشر للتمثيل التأكسدى للمبيدات الحشرية ، أو بتقدير مستوى المكونات الهامة لإنزيمات MFO ، مثل السيتوكروم P-450 ، فقد لوحظ أن مستحضرات الإنزيم المستخلصة من سلالات حشرية مقاومة للـ د. د. ت تظهر مستويات من النشاط الإنزيمى التأكسدى أكثر مما تحمله السلالات الحساسة .

ولإنزيمات MFO خصائص مميزة تتيح له القدرة على التكيف ، حتى تقوم بدورها الواقى ، وانعكاس ذلك على مكافحة الحشرات باستخدام المبيدات . ومن أهم هذه الخصائص :

١ - عدم تخصص النظام الوسيط كيميائى معين *Substrate nonspecificity* ، حيث يمكن لنظام MFO القدرة على العمل على تمثيل عدد كبير من المركبات الغريبة القابلة للذوبان فى الدهون . ومن المؤسف أن ذلك يعنى أن الحشرات لابد أن تكون سلالات مقاومة لفعل المبيدات المستعملة فعلاً ، وتلك التى تستعمل فى المستقبل .

٢ - توجد الـ MFO فى أماكن ومواقع استراتيجية داخل الجسم ، خاصة فى المداخل . ففى الثدييات توجد فى الرئة ، والجلد ، والقناة الهضمية . ويعتبر الكبد أهم مكان لعملية الأكسدة فى الثدييات ، ويظهر نفس التواجد فى الأسماك ( الكبد - الكلية - الخياشيم ) وفى الحشرات تتواجد دائماً فى الأمعاء والأجسام الدهنية ( وأحياناً أنابيب مليجي ) ، وهى تمثل خط الدفاع الأول ضد دخول المركبات الغريبة إلى الجسم مع الغذاء ، ومن خلال نفاذيتها للجلد ، ولذلك يمكن القول إن هذه الإنزيمات تتواجد فى الأماكن التى تتعاطى فيها قدرتها الوظيفية .

٣ - والخاصية الثالثة فى هذه الإنزيمات هى مقدرتها على الاستجابة السريعة ، وتحدث لها إثارة من جراء التعرض لأية ضغوط بيئية ( العوامل الكيميائية ) . ويطلق على هذه الظاهرة *Inducibility* ، وقد ترتبط القدرة على إحداث الإثارة بالجينات المستولة عن النشاط العالى

لإنزيمات التأكسد . وإذا حدثت الإثارة بنفس المدى في كل من السلالات ذات النشاط الإنزيمى العالى أو المنخفض نجد أن الزيادة النهائية في الأخيرة تعطى للحشرات مستوى أعلى من الحماية .

عند أخذ مكافحة الحشرة في الاعتبار يجب ملاحظة وجود الكثير من المبيدات المستخدمة في مستحضرات المبيدات في حالة نشطة ( غير خاملة ) ، أى أنها عبارة عن مركبات تثير تكوين نظام الأكسدة الإنزيمى Oxidase-inducing agents . وبالنظر إلى سرعة الإثارة الممكن حدوثها ، فليس من المستغرب أن يسبب المذيب بعض الاختلافات في كفاءة المبيد الإبادية مع استخدام مجموعة مختلفة من المستحضرات ، وبهذا قد تساعد بعض مستحضرات المبيدات في استمرار حياة الحشرة بعد المعاملة .

وكما هو في الثدييات ، فإن استثارة نظام الأكسدة الإنزيمى بمركبات مختلفة لاسبب زيادة متزامنة في جميع أنواع Cytochrome P-450 ، ولكنه يسبب زيادة في أنواع متخصصة منها . وقد يعطى هذا تفسيراً جزئياً عن الاختلافات النوعية الملاحظة في نشاط إنزيم الأيوكسيداز ، ن ديميثيليز ( خارج جسم الحشرة ) في أنسجة أمعاء يرقات Southern armyworm المغذاة على المجموع الخضرى لأنواع نباتية مختلفة . وتعطى هذه النتائج دلالة على أن تغذية الحشرات على عوائل نباتية مختلفة قد تؤدي إلى اختلاف تحملها للمبيدات الحشرية .

٤ - والخاصية الرابعة للـ MFO تتمثل في تزامن تخليقه وتواجده مع تطور الحشرة ، حيث يتم تخليق الإنزيم وتواجده في خلال الفترة التي يحتاجها الكائن . ويلاحظ في الحشرات أن نشاط MFO يتم فقط في مراحل التطور التي تتغذى فيها الحشرة ، ويتضح ذلك في رتبة حشرية الأجنحة ، مثل يرقات Southern army worm ، حيث يختفى نشاط MFO تماماً بعد ساعات قليلة من التغذية والاستعداد للتعلر . كما ظهر أخيراً غياب النشاط الإنزيمى MFO خلال انسلاخ اليرقة والحورية في كثير من أنواع الحشرات ، وكنا غيب النشاط في طور العنقاء وبعض الحشرات الكاملة التي لاتتغذى . وفي جميع الحالات يتزامن وجود الإنزيمات في الأنسجة مع فترة التعرض العظمى للمركب الغريب .

وتجده معظم برامج مكافحة الآفات ناحية الأطوار الحشرية المسبولة عن إحداث أكبر الأضرار للنبات ( يرقات حشرية الأجنحة ) . ول سوء الحظ ، فإن هذه الأطوار أكثر تحملاً للمبيدات الحشرية ، حيث تعد نفسها لإظهار المقاومة من خلال انتخاب إنزيمات التأكسد العالية النشاط . وربما توجه جهودات أكثر للتوصل إلى طرق لمكافحة الآفات تتجه إلى الأطوار غير المغذاة ، والتي تكون فيها الحشرة أكثر ضعفاً تجاه التأثير القاتل للمبيد .

والآن تجدر الإشارة إلى أهم الإجراءات أو السبل التي يمكن البحث عنها للتخلص من أو تقليل دور الـ MFO في تطوير حدوث ظاهرة المقاومة في الحشرات ، والتي ترتبط بزيادة النشاط الإنزيمى لتكسير المركب .

ويعتبر استحداث أنواع جديدة من المبيدات الحشرية وغير الحساسة لمهاجمة هذا النظام الإنزيمى من أهم الاتجاهات المطلوبة ، ولو أن هذا المطلب صعب التحقيق ، ومع ذلك توجد بعض المركبات التي تقاوم نظام التمثيل التأكسدى ، مثل مشتقات Per Fluoro . وإذا نجحنا في تخليق مبيدات حشرية من هذه المركبات فسوف نواجه بمشاكل بيئية صعبة ، حيث تتميز هذه المركبات بالإضافة إلى مقاومتها لـ MFO - بأنها تقاوم التحلل التأكسدى في الإنسان وغيره من الحيوانات الراقية . ولذا يجب التوصل إلى مجاميع جديدة من المركبات تُنشط ولا تتحلل بفعل MFO ، ويطلق على هذه المركبات Negatively correlated insecticides ، أو المبيدات الحشرية المرتبطة سلبياً ، وهي تصلح لكثير من سلالات الحشرات المقاومة كنتيجة لزيادة نشاط MFO ، ولو أن ضررها على الإنسان وغيره من الأنواع غير المستهدفة يمثل مشكلة خطيرة .

ويعرف الآن كثير من أنواع المركبات التي تثبط MFO (خارج جسم الحشرات ) ، وبالتالي فهي تصلح كمنشطات لكثير من المبيدات الحشرية داخل جسم الحشرة ، سواء أكانت سلالة حساسة أم مقاومة ، وعموماً .. فإن استخدام مستحضرات المبيدات والمنشطات تعتبر الوسيلة المتاحة حالياً كإجراء مضاد لمقاومة الحشرات . وأيضاً من المعروف أن نمو وإظهار المقاومة ضد مركبات الكاربامات ينخفض تماماً ، وغالباً مايتبى إذا تم انتخاب الحشرة بمخلوط من مبيد الكاربامات والمنشط . وقد وجد Moorefield عام ١٩٦٠ أن الذباب المنزلى المنتخب بمخلوط الكارباميل مع البرونيل يوتكسيد يزداد مستوى مقاومته خمس مرات بعد ٥٠ جيلًا من الانتخاب بهذا المخلوط ، كما وجد Georgiou عام ١٩٦٢ نفس التأثير عند انتخاب الذباب المنزلى بمخلوط m-isopropyl phenyl N-methyl carbamate مع البرونيل يوتكسيد . ويبدو أن مركبات الكاربامات يتم تمثيلها غالباً بفعل MFO . وفي حالة المبيدات الحشرية الأخرى التي يتم تمثيلها بوسائل أخرى ، فإن الانتخاب بمخلوط من المبيد الحشرى والمنشط يعمل على تثبط وسيلة تمثيلية واحدة ، وبالتالي فإنها قد تنتخب للمقاومة بوسيلة أخرى ، مما يساعد في سرعة إظهار المقاومة للمخلوط .

## Reduction

### ٢ - تفاعلات الاختزال

أ - اختزال مجموعة النيترو Reduction of nitro group



## ب - فقد الكلور Dechlorination



## ج - اختزال الرابطة الزوجية Reduction of a double bond



وهناك القليل من التقارير الخاصة بدور تفاعلات الاختزال في تمثيل المبيدات في النباتات والحيوانات . ولقد ثبت أهمية الاختزال الداخلي للباراثيون والبارالوكسون وتحولهما إلى مشتقات الأمينو المخاطرة ، وبذلك تفقد سميتها في الحيوانات المجترة ، بينما لم تكن ذات أهمية في الحيوانات الأخرى . وعند إعطاء الأبقار جرعة معينة من الباراثيون تم إخراج من ١٥ - ٣٠ ٪ على صورة أمينوباراثيون ، ١ ٪ أمينوبارالوكسون ، بينما في الفئران تم إخراج أقل من ١ ٪ على صورة أمينوباراثيون . ومن الثابت أن نسبة مشتقات الأمينو أقل بكثير من المركبات الأصلية . أما الدراسات الخارجية *in vitro* عن اختزال الباراثيون والبارالوكسون وال EPN أنسجة مختلف الفقاريات ، فقد أوضحت تجانس توزيع النشاط الاختزالي في الميتوكوندريا والميكروسوم والمكونات النائية ، كما أن النظام الإنزيمي يحتاج للوسيط NADPH ، بينما يكون النشاط الاختزالي عاليًا في الكبد والكلى ، زلو أنه يحدث كذلك في الأنسجة الأخرى .

## Hydration of a double bond

## ٣ - هدرجة الرابطة الزوجية



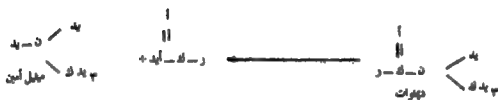
## Hydrolysis

## ٤ - تفاعلات التحلل المائي

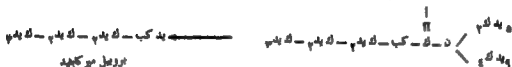
أ - التحلل المائي لإستر الفوسفات Hydrolysis of phosphate ester



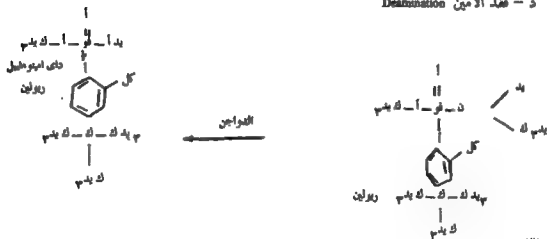
ب - انقسام الأמיד Cleavage of amide



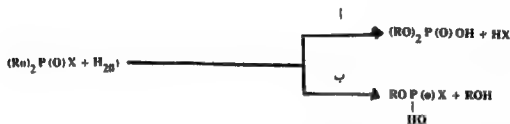
ج - انقسام الثيوإستر Cleavage of thioester



د - فقد الأمين Deamination



يتم التحلل المائي للمبيدات الفوسفورية العضوية في وسط إنزيمي مسؤول عن فصل إستر الفوسفور phosphorus ester، أو الرابطة الأنهيدريدية Anhydride bond. وقد استخدمت مجموعة من الأسماء لتعريف ووصف هذه الإنزيمات التي تساعد في هذه التفاعلات، مثل: DEP-ase، Paraoxonase، و A-esterase، و phosphoryl phosphatase phosphatase، و Aryl esterase ... إلخ. وسوف يستخدم في هذا العرض الاصطلاح العام، وهو: phosphotriester hydrolase، ويؤدي التحلل المائي للمركبات الفوسفورية العضوية إلى تكوين مثلثات تحتوي على فوسفور، والتي تأتي في درجة حموضة متعادلة، وغالبًا ما تكون ضعيفة كمثبطات لإنزيم الكولين إسترز cholin esterase inhibitors، ونتيجة التحلل المائي النهائية هي فقد سمية المركب الأصلي. وقد يهاجم إنزيم فوسفور ترى إستر هيدروليز أجزاء السليم من المبيد الفوسفوري العضوي في مكانين، كما هو موضح بالشكل التخططي:



ويؤدي التفاعل (أ) إلى تكوين  $\text{HX}$  « Dialkyl phosphoric acid  
ويؤدي التفاعل (ب) إلى تكوين  $\text{Desalkyl derivative}$  وكحول  
وكلا التفاعلين يؤديان إلى فقد سمية المبيد الفوسفوري العضوي .

اقترح المالبان Van Asperen & Oppenoorth عام (١٩٥٩) وجود علاقة بين نشاط إنزيم Hydrolase (phosphatase) ومقاومة الحشرات للمبيدات الفوسفورية العضوية كنتيجة لانخفاض مستوى إنزيمات (Albesterase (Carboxy esterase التي وجدت في سلالات كثيرة مقاومة في الذباب المنزلي . وقد أدى هذا الاعتقاد إلى ظهور نظرية الأليستيريز الطفرى Mutant aliesterase ، والتي تقترح أن زيادة نشاط إنزيم الفوسفاتيز في الحشرات المقاومة لفعل المبيدات الفوسفورية العضوية هي نتيجة لتكوين طفرى Mutant Form للإنزيم الأليستيريز الموجود طبيعياً في السلالة الحساسة ، والمسؤول عن تحلل المبيد وإظهار المقاومة . ويعتمد تفسير هذه النظرية على إجراء القياسات غير المباشرة لتحلل المشابهات التي تحتوي على الأكسجين ، والتي تؤدي إلى النقص في نشاط مضاد إنزيم الكولين إستريريز Anti cholin esterase . ولا يمكن عن طريق القياس المباشر للمثلاث metabolites معرفة طبيعة نظم فقد السمية ، طالما أن هناك إمكانية لتقوية النواتج المثلثة بعدد من النظم الإنزيمية . وحتى يمكن تمييز نظام إنزيمي عن الآخر ، فإنه من الضروري اختبار منطقة تواجد الإنزيم واحتياجاته من المواد المساعدة حتى يقوم بعمله ، كما يلزم تحليل وتعريف جميع المثلاث الناتجة من مركب معين .

لوضح Lewis & Sawicki عام ( ١٩٧١ ) أن الميكروسومات الموجودة في السلالات الحساسة والمقاومة للذباب المنزلي تنتج Diethyl phosphoric acid من كل من الديأوكسون ، والبرا أوكسون ، وذلك في غياب NADPH والأكسجين . كما لوحظ اختلاف في نشاط الإنزيم Hydrolase ، مما يرجح أن هنا الإنزيم هو المسؤول عن ميكانيكية المقاومة .

أشار Nolan & O'Brien عام ( ١٩٧٠ ) إلى أن مركب ٤ - إيثوكسي بيرا أوكسون يمثل داخل جسم الذباب المنزلي الملقوم والحساس إلى كحول إيثانول وبعض المشتقات ، ولا يمثل إلى الأسيتالدهيد أو Ethyl S-gluta thione . ويرجح ذلك أن التفاعل من نوع التحلل المائي ( نوع ب ) ، بينما كان معدل تكوين Diethyl phosphoric acid عاليًا في كل من السلالة الحساسة والمقاومة ، إلا أن تكوين H-ethanol كان عاليًا في السلالة الحساسة . وبناء على هذه النتيجة يتضح أن التحلل المائي لمجاميع الألكوكسي في مبيدات phosphorotriester لا يكون نظامًا ميكانيكيًا مقولمًا هاما .

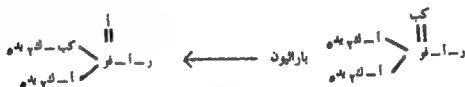
## Dehydrohalogenation

## ٥ - تفاعلات فقد هاليد الألدروجين



## Isomerization

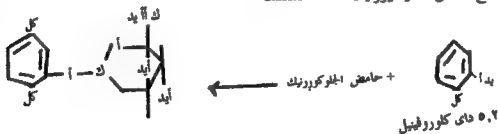
## ٦ - تكوين المشابهات



## Conjugation and Syn thesis.

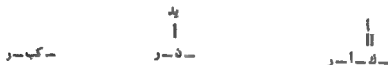
## ٧ - تفاعلات الارتباط والتخليق

أ - مع حامض الجلوكورونيك Glucuronic acid

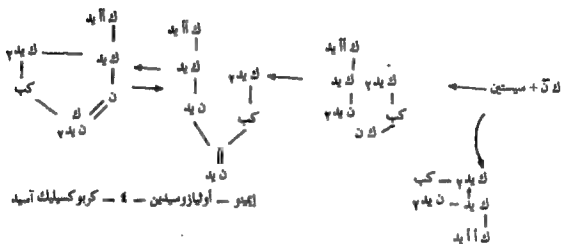




ومن الثابت أن حامض الجلوكورونيك يمكنه الاتحاد مع الأحماض الأمينية ومجموع - ك ب د ،  
وبذلك يمكن للمجاميع المرتبطة أن تأخذ الصور التالية :



ب - مع الميسيتين Cytine



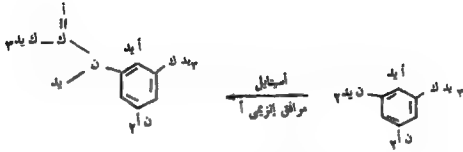
ج - مع الثيوسلفات Thiosulfate



د - مع السلفات Sulfate

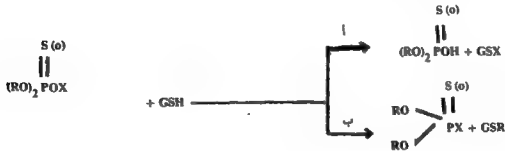


## هـ - مع الخلطات Acetate



أمكن التوصل حديثاً إلى أن التمثيل بفعل إنزيمات Glutathione S-transferase هو نظام بيوكيميائي خاص بمقاومة المبيدات الفوسفورية العضوية . وأشار Lewis عام ١٩٦٩ إلى أن سلالات الذباب المنزلي المقاوم للدiazinon ، والمعروفة باحتوائها على الجين (a) الخاص بانخفاض مستوى نشاط Aliesterase تحتوي أيضاً على مستوى عالٍ من إنزيم Glutathione الذي يعمل على تمثيل الدiazinon والدiazoxon . وتظهر المثلثات في صورة : Desethyl diazinon ، و Diethyl diazoxon على الترتيب . وقد أكد Lewis & Sawicki عام ( ١٩٧١ ) أن بعض سلالات الذباب المنزلي المقاوم ، والتي تحتوي على مستوى منخفض من الأليستريز ، ومستوى مرتفع من الفوسفاتيز ، والمرتبطة بـ كروموسوم (II) تحتوي أيضاً على مستوى عالٍ من نشاط Glutathione S-transferase . وتكون الإنزيمات الناجبة كل من desethyl diazinon ، كما تكون diethyl phosphoro thioic acid من مركب الدiazinon ، وذلك في وجود (GSH) . وقد وجد Tang وآخرون عام ( ١٩٧١ ) أن الدiazinon يتحلل بشكل أسرع بواسطة المستحضر الناجب من سلالة الذباب المنزلي Rutgers المتعددة المقاومة Multi resistant ، وذلك بالمقارنة بسلالة الذباب المنزلي CSMA ، و desethyl diazinon . وجد Dauter man عام ( ١٩٧١ ) أن مركب diethyl phosphorothioic يتكون من الدiazinon كنتيجة لانتقال مجموعة Pyrimidinyl إلى (GSH) بواسطة إنزيم Glutathione S-transferase .

ويوضح ذلك أن المبيدات الفوسفورية العضوية قد تظهر نوعين من النقل أو التفاعل .



وقد قارن Oppenoorth وآخرون عام ( ١٩٧٢ ) مدى اعتماد تمثيل الباراثيون على الجلوتاثيون في المستحضر الناتج من عدة سلالات مقاومة وحساسة للذباب المنزلي . وقد لوحظ حدوث كل من فقد مجاميع الألكيل المتصلة بذرة الأكسجين ، وكذا فقد مجاميع الأريل المتصلة بذرة الأكسجين ، حيث أمكن تعريف كل من diethyl phosphoro thioic acid و desethyl parathion ، والإيثيل جلوتاثيون . كما أثبت نفس العلماء - في نفس العام - وجود مستويات عالية من diethyl phosphoro thioic acid بالمقارنة بـ desethyl parathion . وقد وجد أن دور الجلوتاثيون - س - ترانسفيراز في مقاومة الحشرات للباراثيون ذو أهمية صغيرة ، نظرًا لأن مستوى نشاط الإنزيم لم يكن متناسبًا مع مستوى المقاومة .

وتختص تفاعلات الجلوتاثيون في تمثيل : الديازينون ، والباراثيون ، و د. د. ت ، و Y-BHC . ومن الجدير بالذكر أن نشاط DDT ase لا يتوازى مع نشاط Alkyl or aryl transferase . وبوضع ذلك أن عملية فقد الكلور Dehydro chlorination لمبيد ال د. د. ت تم بواسطة إنزيم مختلف .

وفي النهاية يمكن القول إن المعلومات المتاحة لدينا عن التقنيات المختلفة لتمثيل المبيدات في النباتات والحيوانات مازالت قاصرة عن الوصول لحد الكمال ، بالرغم من التقدم الكبير في الكشف عن مسارات جديدة للتمثيل من خلال الدراسات في النظم الخارجية *In vitro* . ومما يصعب الأمر إمكانية مهاجمة موضع واحد بأكثر من طريق أو إنزيم في الجزيء الواحد للمبيد . ولذلك يجب وضع وتطوير الدراسات في النظم الداخلية *In vivo* في الآفات المستهدفة ، والكائنات الأخرى غير المستهدفة بما يمكن في النهاية من الوصول لتركيبات جديدة متخصصة من المبيدات .



## المراجع

### أولاً : المراجع العربية

- أحمد سيد النواوى (١٩٦٥) — مييدات الحشائش — الجزء الأول — ص٣٣٢ — دار المعارف بمصر .
- أحمد سيد النواوى (١٩٧٢) — أسس وقاية المزروعات — ص٣٤٦ — دار المعارف بمصر .
- أميرة حسن طبرزادة (١٩٦٦) — مقاومة الحشرات والقراد والحلم لمبيدات الآفات — ص٥٥٦ — دار المعارف بمصر .
- حسين زعزوع ، وعبد المنعم ماهر ، محمد أبو الفار (١٩٧٢) — أسس مكافحة الآفات — ص ٤٥٨ — الطبعة الأولى — دار المعارف بمصر .
- شاكر محمد حماد ، وحسين العمروسي ، ومحمود عبد الحليم عاصم (١٩٦٥) — آفات وأمراض الخنصر ومقوماتها — ص٧٦٦ — الدار القومية للطباعة والنشر .
- محمد السيد أيوب (١٩٦٠) — الآفات الزراعية وطرق مقاومتها — ص٤٥٠ — دار الفكر بالرياض .
- محمود زيد (١٩٦٣) — مقاومة الآفات — ص٧٥٢ — دار المعارف بمصر .
- عبد الخالق حامد السباعي (١٩٦٦) — كيمياء وسمية مييدات الآفات واعتباراتها معملياً وحقيقياً — ص ١٩٠ — دار المعارف بمصر .
- عبد الخالق السباعي ، وجمال الدين طنطونى ، و نيلة بكرى (١٩٧٤) — أسس مكافحة الآفات — ص٣٧٣ — دار المطبوعات الجديدة .
- على تاج الدين (١٩٨١) — مييدات الأعشاب والأدغال (الحشائش) — ص٣٠٩ — دار المعارف بمصر .
- عل إبراهيم دبور وشاكر محمد حماد (١٩٨٢) — الآفات الحشرية وإحيويته وطرق مكافحتها في المملكة العربية السعودية — عمادة شئون المكتبات — جامعة الملك سعود — الرياض .

Abdel-Gawaad, A.A. (1985): Survey of pesticides used in Egypt, pp. 32-84, In: 2nd. International congress for soil pollution and protection from pesticide residues.

Adams, M.E. and Miller, T.A., (1979), Site of action of pyrethroids: Repetitive "barkfiring" in flight motor units of housefly, *pestic. Biochem. Physiol.*, 11:218.

Aizawa, H. (1982), Metabolic maps of pesticides, pp 232, ed., Academic press. New York. London.

Anonymous, (1970), second conference on test methods for resistance in insects of agricultural importance. Standard method for detection of insecticide resistance in *Heliothis zea* (Boddie) and *H. virescens* (F.); tentative methods for detection in *Diabrotica* and *Hypera*, *Bull. Ent. Soc. Amer.*, 16:147.

Barnett, F.S. (1961). The control of Ticks on livestock, pp. 107, ed., FAO of the united Nations.

Barthel, W.F. (1966), synthetic pyrethroids. In: *Advances in pest control research*, vol. IV, pp 33-74, R.L. Metcalf, ed. Interscience publishers LTD., London.

Bayer, D.E. and J.M. Lumb (1973), penetration and translocation of herbicides. In: *pesticide formulations*, pp 481, ed., wade van Valkenburg, Marcel dekker, Inc., New York.

Blum., M.S. and C.W. Kearns (1956). Temperature and the action of pyrethoum in the American cockroach. *J. Econ. Ent.* 49:862.

Braunholtz, J.T., 1981, Crop protection: The role of the chemical industry in an uncertain future, *phil. Trans. Res. Soc.*, London, B295:19.

Brooks, G.T. (1973): "Chlorinated Insecticides" CRC press, cleveland, Ohio, 1973.

Brown, A.W.A. (1951). *Insect control by chemicals*, pp 781., New York, ed. John wiley sons, Inc., London. Chapman and Hall, Ltd.

Brown, A.W.A. (1958). Insecticide resistance, in *arthropods*, pp 213, ed. World Health organization.

Brown, A.W.A., 1958, The spread of insecticide resistance in pest species, In: "Advances in pest control Research," R.L. Metcalf, ed., Interscience publishers, Inc., New York, pp. 351-414.

Burges, D.H. and Hussey, W.N. (1971). Microbial control of insects and mites, pp 825, ed., Academic press, London, New York.

Busvine, J.R., 1980, Recommended methods for measurement of pest resistance to pesticides, FAO plant production protect. Paper No. 21, FAO Rome, 132 pp.

Cremyln, R. (1978), pesticides, preparation and mode of action, pp 229, printed at unwin Brothers Ltd., The Gresham press, Old Woking.

Edwards, A.C. (1973). Environmental Pollution by pesticides, Vol. 3, pp 535, printed in great Britain by R. & K. Clark Ltd., Edinburgh.

Edwards, A.C. (1973). Persistent pesticides in the environment. 2nd edition, pp 138. ed. chemical Rubber co. press.

El-Guindy, M.A., El-Sayed, G.N., and Madi, S.M. 1975, Distribution of insecticides resistant strains of the cotton leafworm, *Spodoptera littoralis* in two governorates of Egypt, Bulli, Entomol., Soc., Egypt, Econ. Ser, 9:191.

Eto, M., (1974): "Organophosphorus Pesticides: organic and biological chemistry" CRC press, cleveland, Ohio, 1974.

FAO, 1979, pest resistance to pesticides and crop loss assessment. 2, FAO plant production protect. Paper 612, FAO, Rome, 41 pp.

Frear, D.E.H. (1947). A catalogue of Insecticides and fungicides, Vol. I. chemical insecticides., ed., Chronica Botanica Co.

Frear, D.E.H. (1942). Chemistry of insecticides, Fungicides and herbicides. P364, D. Van Nostrand company, Inc., New York, London.

Fukuto, T.R. (1957); The chemistry and action of organic phosphorus insecticides. In: Advances in pest control research, vol., I., R.L. Metcalf, ed., Interscience publishers, Inc., New York, Interscience publishers Ltd., London.

Gamougis, G., (1973): Mode of action of pyrethr on arthropod nerves. In casida, J.E., "Pyrethrin", 211-222, Academic press, New York and London, 1973.

Georghiou, G.P. 1982, "The occurrence of resistance to pesticides in Arthropods. An index of cases reported through 1980" FAO, Rome, in press.

Georghiou, G.P., and Taylor, C.E., 1977, pestici resistance as an evolutionary phenomenon proc. XV Intern. cong. Entomol., pp. 759-785.

Georghiou, G.P. and Saito, T. (1983): "Pest resistance to pesticides pp. 809" plenum press. New York and London.

Goring, C.A.I., (1966), Theory and principles of soil fumigation in Advances in pest control research vol., V, pp 47-84, R.L. Metcalf, ed. Interscience put John Wiley & sons, Inc., New York, London. Sydney.

Gunther Zweig, (1964). Analytical methods for pesticides, plant growth regulators and food additives, vol, IV, Herbicides, pp 262, ed, Academic press, New York and London.

Hammock, B.D., and Quistad, G.B., 1980, Juvenil hormone analogs: Mode of action and metabolism, in: "Progress in Pesticide biochemistry, vol. 1, "D.H. Huston and T.R. Roberts, eds., John wiley and sons chichester, England, in preparation.

Haque, R. and Freed, V.17. (1975): Environmental dynamics of Pesticides, Vol. (6), pp 365. published by plenum press, New York and London.

Hayes, W.J. (1975). Toxicology of pesticides, pp 537, made in U.S.A. ed., The Williams & Wilkins company.

Helgeson, E.A. (1957). *Methods of Weed control*, pp 188, ed. FAO of the united Nations.

Horsfall, J.G. (1956). *Principles of fungicidal action*, Vol. 30, pp 280, Waltham, Mass, U.S.A, ed., chronica Botanica company.

Hough, W.S. and A.F. Mason, (1951). *Spraying, dusting and fumigation of plant*, pp 707 ed., The Macmillan company, New York.

Huffaker, C.B. and Croft, B.A. (1976): *Environ. Health perspec.*, 14, 167.

Jacobson, M., (1941-1953), *Insecticides from plant. A review of the literature.*, 1941-1953. *Agriculture handbook No. 154*, p. 263 untied states, Dept. of Agric.

Jakob, W.L. 1973, *Insect development inhibitors Tests with housefly larvae*, J. Econ. Entomol., 66:819.

James A. polon, (1973), *Formulation of pesticidal dust. wettable powders and granules*. In: *pesticides formulations*, pp 481, ed. Wade van valkenburg Murcel Dekker, Inc., New York.

Johnstone, D.R. (1973): *spreading and retention of agricultural sprays on Foliage*. In: *pesticide formulations*, pp 481, ed. Wade van valkenbu Marcel Dekker, Inc., New York.

John A. Wallwork, (1976), *The distribution and diversity of soil Fanna*, p355, Academic press, London, New York, San Francisco.

Kilgore, W.W. (1967). *Pest control. Biological, physical and selected chemical methods*, pp 471, ed., Academic press, New York and London.

King, W.V. (1954). *Chemicals evaluated as insecticides and repellents at Orlando.*, FIA. Agric. handbook, No. 69, pp 395, Ento, Research Branch, Agric. Research Service, U.S. Department of Agriculture.

Kuhr, R.J. and Dorough, H.W. (1976): "Carbamate Insecticides: chemistry, Biochemistry apd Toxicology," CRC press, Cleveland, Ohio, 1976.

Leary, J.C. W.I. Fishbein and W.C. Salter (1946). *DDT and the insect problem*, pp 165, New York. London. Mc Graw-Hill book company, Inc.

Lindgren, D.L. (1966), *Fumigation of food commodities for insect control in: Advances in pest control research*, vol. V, pp 85-152, R.L. Metcalf Interscience eds., Publishter, John Wiley & sons, Inc., New York. London Sydney.

Matsumura, F. (1985). *Toxicology of insecticides 2nd edition*, pp 589, pristed in U.S.A. ed 1985 plenum press, New York Adivison of plenums publishing corpora-tion 233 spring strut, New York, W.Y. 10013.

Matthews, A.C. (1979). *pesticide application methods*, pp 325 printed in great Britain, c.d., Butter K tanner Ltd., Rome and London. Published in the United State of America by Longman Inc. New York.

Mcerren, C.F. and G.R. Stephenson, (1979), *The use and significance of pesti-*



cides in the environment pp 525, Guelph, Ontario, Canada. January 1979. Awiley-Interscience publication. John wiley & sons, New York chichester, Brisbane, Toronto.

Metcalf, R.L., (1966), Advances in pest control research, vol. V, pp 329, Interscience publishers, division of John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney.

Metcalf, R.L. and Luckman, W.H. (1975): Introduction to insect pest management." Wiley-Inter-science, New York and London.

Metcalf, R.L. and Mckelvey, J.J., Jr. (1976): The future for Insecticides. Needs and prospects, 524 pp., John Wiley & sons, New York, 1976.

Michael Elliott (1977): Synthetic pyrethroids. ACS symposium series American chemical society, Washington, D.C.

Moriarty, F., (1975). Organochlorine insecticides: persistent organic pollutants, pp 297. ed., Academic press, London, New York, San Francisco.

Muller, P., Basel (1955). DDT insektizide., Insecticides, vol. 1. pp. 290, ed., Birkhauser verlag, Basel and Stuttgart.

Narahasi, T., (1971): Effects of Insecticides, on excitable tissues. In Beament, J.W.L., Treherne., J.E. and Wigglesworth, V.B., Advances in Insect physiology, vol. 8, pp. 1-93, Academic press, London and New York, 1971.

Narahashi, T., 1976, Effects of insecticides on excitable tissues, In: Advances in Insect physiology", J.W.L. Beament, J.E. Treherne and V.B. Wigglesworth, eds., vol. 8, pp. 1-93, Academic press, London and New York.

O'Brien, R.D. (1960). Toxic phosphorus esters: chemistry, metabolism and biological effects. pp 415, ed., Academic press, New York and London.

O'Brien, R.D. (1966): Selective toxicity of insecticides. In: Advances in pest control research, vol. IV, pp 75-116, R.L. Metcalf, ed., Interscience publisher Ltd., London.

O'Brien, R.D., 1967, "Insecticides, Action and Metabolism," Academic press, New York.

Oppenoorth, F.J., and Welling, W., 1976, Biochemistry and physiology of resistance, In: Insecticide biochemistry and physiology, C.F. Wilkinson, ed., pp. 507-551, plenum press, New York.

Pal, R. and M.J. Whitten, (1974). The use of genetics in insect control., pp 239, ed., Elsevier North-Holland.

Paul Becher (1973), The emulsifier, In: Pesticide formulations, pp 481, ed., Wade Van Valkenburg, Marcel dekker, Inc., New York.

Paul Linder (1973), Agricultural formulations with liquid fertilizers. In: pesticide formulations, pp 481, ed., Wade Van Valkenburg, Marcel dekker, Inc., New York.

Plapp, F.W., Jr., 1970, On the molecular biology of insecticide resistance, In: Biochemical Toxicology of Insecticides, "R.D. O'Brien and I. Yamamoto, eds., pp. 179-192, Academic press, New York, London.

Plapp, F.W., Jr., 1976, Biochemical genetics of insecticide resistance, Ann. Rev. Ent., 21: 179.

Plimmer, J.R. (1977), Pesticide chemistry in the 20th century, pp 305, ed., American society, Washington, D.C.

Priester, T.M., and Georgiou, G.P., 1980, Cross-resistance spectrum in pyrethroid-resistant *Culex quinquefasciatus*, Pestic. Sci, 11: 617.

Ripper, W.E. (1957): The status of systemic insecticides, in pest control practices. In: advances in pest control research, vol., 1., R.L., Metcalf, ed., Interscience publishers, Inc., New York, Interscience publishers Ltd., London.

Robbins, W.W., A.S. Crafts and R.N. Raynor (1942). Weed control, p. 489 McGraw-Hill publishing company Ltd., New York, London. Toronto.

Rudd, R.L. (1964). Pesticides and the living landscape, pp 317, United states of America.

Sawicki, R.M., and Lord, K.A., 1970, Some properties of a mechanism delaying penetration of insecticides into house flies, Pestic. Sci, 1:213.

Sawicki, R.M., Devonshire, A.L., Rice Moores, G.D., Petzing, S.M. and Cameron, A., 1978, The detections and distribution of organophosphorous and carbamate insecticide-resistant *Myzus persicae* (sulz.) in Britain in 1976.

Sehnal, F., 1976, Action of Juvenoids on different groups of insects, In: "The Juvenile hormones, L.L. Gilbert, ed., pp 301-322, Plenum press, New York.

Sexton, W.A. (1963): Chemical constitution and biological activity, 3rd ed., Van Nostrand, Princeton, N.J., 1963, p. 517.

Shepard, H.H. (1951). The chemistry and action of Insecticides, pp 487, McGraw-Hill book co., Inc., New York, Toronto, London.

Shepard, H.H. (1958). Methods of testing chemicals on insects, vol. 1., pp 325, ed., Burgess Publishing company.

Siddall, J.B., 1976, Insect growth regulators and insect control: A critical appraisal, Environ. H Ltd., perspec., 14: 119.

Simmons, W.S. (1959). Human and veterinary medicine, pp 562, ed., Birkhauser verlag and stuttgart.

Smith, E.H. (1978), Pest control strategies., pp 329, ed., Academic press, New York. San Francisco. London.

Street, J.C. (1975). Pesticide selectivity, pp 185, printed in the United States of America, ed., Copyright 1975 by Marcel Dekker, Inc. 270 Madison Avenue, New York, New York 10016.

Maddrell, S.H.P., and Reynolds, S.E., 1972, Release of hormone in insects after poisoning with insecticides, *Nature* (London), 236:404.

Mass., W. (1971). ULV application and formulation techniques, pp 165, ed., N.V. Philips-puphar, Crop protection Division; Amstrdam, The Netherland.

Matsumura, F. (1985). Toxicology of insecticides, 2nd edition, pp 589, printed in U.S.A., ed.

Matthews, A.G. (1979). Pesticide application methods, pp 325, printed in great Britain e.d., Butter & Tanner Ltd., Rome and London.

McErren, L.F. and G.R. Stephenson. (1979), The use and significance of pesticides in the environment, pp 525, Guelph, ontario, Canada.

Menn, J.J., and Pallos, F.M., 1975, Development of morphogenetic agents in insect control, In: *Insecticides of the future*", M. Jacobson, ed., pp 71-88 -Marcel Dekker Inc., New York.

Metcalf, R.L. (1955) "Organic Insecticides" Their chemistry and mode of action", Interscience, New York, 1955.

U.S. Government printing office, Washington (1982): Code of Federal regulations, 40, parts 150 to 189, pp 456, published by the office of the Federal Register, National, Archives and Records Service, General Services Administration.

Vincent G. Dethier, A.M. (1948). Chemical insect attractants and repellents, pp 271, London ed., H.K. Lewis Co., Ltd.

Wade Van Valkenburg, (1973). pesticide Formulations, pp 473, Marcel Dekker, Inc., New York.

Wade Van Valkenburg (1973), The stability of emulsions. In: pesticide formulations, pp 481, ed. Wade Van Valkenburg., Marcel dekker, Inc. New York.

Wang, T.C. and plapp, F.W., 1978, Genetics of resistance to organophosphate insecticides and DDT in the housefly, presented at national meetings, Entomol. Soc., Amer., Houston, Texas, November, 1978.

Wardle, R.A. and Buckle, P. (1923). The principles of insect control, pp 277. Manchester, At the university press. London, New York, Etc., Longmans, green Co.

Wayne ivie G. and Dorough W.H. (1977), Fate of pesticides, in large animals, pp 267, ed., Academic press, Inc., New York, San Francisco. London.

West, F.T. and campbell, A.G. (1950), DDT and newer persistent insecticides, pp 595, London, Chapman and Hall Ltd.

Wesley E. yates and Norman B. Akesson (1973). Reducing pesticide chemical drift. In., pesticide formulations, pp 481, ed., Wade Van Valkenburg, Marcel Dekker, Inc., New York.

Who, 1980, Resistance of vectors of disease to pesticides, Fifth Report of the Who Expert committee on vector Biology and Control, WHO Tech., Rept. Ser., No. 655, 82, pp.

Wilkinon, C.F. (1973), Correlation of biological activity with chemical structure and physical properties. In: pesticide formulations, pp 481, ed., Wade Van Valkenburg, Marcel Dekker Inc., New York.

Williams, C.M., 1967, Third-generation pesticides, Sci., Am., 217:13.

Williams, C.M., 1976, Juvenile hormone... in retrospect and in prospect., in: the Juvenile hormones," L.I. Gilbert, ed., pp. 1-14, plenum press, New York.

Wood, D.L., R.M. Siverstein and M. Nakajima, (1970). Control of insect behaviour by natural products., pp 331, ed., Academic press, New York. London.

## أهم المصطلحات العلمية المستخدمة في مجال مييدات الآفات

### A

عدم العذبة على المني	abasia	المرور العوضي الحاد	acute necrosis
طن - حوف	abdomen	السم الحاد	acute poisoning
الأورطي الشري	abdominal aorta	السم الحاد	acute toxicity
الطعام	ablastation	الكشف	adaptability
الجس المن المشوه	abnormal living embryo	أدخال	addiction
مكتوب	abraded	إضافي	additive
سحب - كط	abration	عمل إضافي	additive action
حرايج -	abscission	ورم عدي	adenoma
مانع تكوين الحراج	abscission inhibitor	التهاب الغدة للمعدة	adenitis
سحب - كشط	abrasion	النضال - السام	adherence
الامتصاص	absorption	مادة لاصقة	adhesive agent
الحرام المائي	absorption band	الإسماقي	adhesion
العمل الامصاصي	absorptive action	سحب دهني	adipose tissue
وفرة	abundance	التهاب السحب الشحمي	adipositas cordis
العمل الأباتي عد	acaricidal action	مادة اضافية	adjuvant
الأكاروسات	acaricide	أرجال - بحرية	ad libitum
مبيد أكاروس (حلم)	acceleration of maturation	غمره الكلبة	adrenal cortex
إسراع السحب	acceptable daily intake (ADI)	عدد فوق الكلبة	adrenal gland
المد السوي المصوح بساولة	acceptable daily intake for man (ADI)	بالغ	adult
المد السوي المصوح	accessory cause	مضروب - زائف	adulteration
للإسار ساوله	accidental residue	سويوه	aceration
السبب التاثير	accuracy	التطبيق الحوي	serial application
المخلطات العرصة	acetate donor	هوائي	aerobic
دقة	acetaldehyde	أرسول	aerosol
مانع الحلات	acidophile	طريقة الانتشار في الأحار	agar diffusion method
أستاميد	adhesion	طريقة التعقيم في الأحار	agar dilution method
محب للمحوضة	acting point	المعمل الكهرس ينظم الأجار	agar gel electrophoresis
الحاض (المحوضة)	acting site	الجيلاسيه	age difference
نقطة التأثير	actinomyces	الإحلاف من المر	agglomerate
بوصع التأثير	activated carbon	الكتل	aggregation
الأكثونوسيس	activated sludge	السحب	ammy
الكربون النشط	activation	الم صرح	A/G ratio albumin/globulin ratio
رواسب منشطة	active ingredient (a.i.)	سبة الألبومين للحلوسولين	agricultural chemicals
تنشيط	actual pesticide residue	الكيمويات الزراعية	agricultural chemicals of crop persistence
مادة فعالة	acute ingestion	الكيمويات الزراعية الثابتة في التربة	agricultural chemicals of soil persistence
المتبقي الفلاني من مغلطات المبيد	acute intoxication	الكيمويات الزراعية الملونة للماء	agricultural chemicals of water pollution
التسمم الحاد عن طريق الفم			
التسمم الحاد			

القانون المنظم للكماليات الزراعية	Agricultural Chemicals Regulation law	راوية التماس	angle of contact
وسيلة تقنية الكافة الزراعية	agrotechnical control	راوية السكون	angle of repose
تقية الهواء	air elutriation	صق في الصدر	angor in the breast
التدبيرية الهوائية -	air injection atomization	الجسومة الانسونية	anionic group
التجزئ بالحقن الحوائش	air injection spray	عدم تساوى حجوم القلب	anticooria
الرش الهوى بالحقن الحوائش	airless atomization	فقد الشهية	antennae
التدريه اللاهوائية -	airless atomization	دوره الحياه السوره	annual life cycle
التجزئ اللاهوائى	airless atomization	الشفاذ	antagonism
الرش اللاهوائى	airless spray	اثن الانتشار	antennae
لوث الهواء	air pollution	الاتصال الامامى	anterior commissure
الوعيه القياسيه للهواء	air quality standard	مرض الجمره الخبيثه	anthrax
مسد ضد الطحالب	algicide	مضاد حيوى	antibiotic
المرض الشابه (المقارن)	allelopathy	الجسم المضاد	antibody
الحقاه الغذائيه	alimental canal	ماده مانعة للتعجن	anticaking agent
القناة الهضمه	alimentary canal	ماده مانعة للتشنج	anticonvulsive action
كتاف الايونات الحرارى ذو اللهب	alkali flame thermionic detector (AFTD)	رباقي	antidote
الفلوى	alkali	ماده مانعة للتصديه	antifeedant
الفوسفاتس الطوى	alkaline phosphatase	النشاط المضاد للفطريات	antifogal activity
التسلل الطوى	alkalosis	مولد المضاد	antigen
المرض الشابه (المقارن)	allelopathy	ماده مضاده لمصله التشلل	antimetabolite
تاجع الحساسيه	allergic inflammation	مضاد للسم	antitoxin
احتبار ضاى الحساسيه	allergic reaction test	ماده مانعة للذبول	anti-wilting agent
اعتبار الحساسيه	allergic test	الشرح	anus
الصالحه الاوبائيه	allopathic treatment	الفرقان الاوروبى	anus
التعديل	alteration	الكثافه النوعيه الطاهره	apparent specific gravity
الحويصلات الرئوية	alveoli pulmonis	شبهه الى الطعام	appetite
رابطة الاميد	amide linkage	التركيز المستخدم	applicable concentration
كميه المخلفات	amount of residue	المرفى المستهدف	applicable disease
لوزة الحلق	amygdala	الحشرة المستهدفه	applicable insect pest
لا هوائى	anaerobic	الحصيفه المستهدفه	applicable weed
مشتق - نغير - مشتابه	analogue	الطبيق	application
تقدير او تحليل العرور	analysis of damage	العامله عند فتمه د-حول	application at paddy water
استشفاء عام	anarsen	ماء غير الارز	inlet
علم التشريح	anatomy	الجرعه المستعده	application dosage
غير سام	antatoxin	ارتفاع التطبيق	application height
فقر الدم	anemia	حدف الاتصال	application rate
عدم التجاوب	anergy	سرعه التطبيق	application speed
فقدان الحس	anesthesia	وقت التطبيق	application time
يخدر	anestheticize	عرض التطبيق	application width
الوزم الومائى	angloma	تقيم - نغصين	appraisal
		مصى فطرى	appressorium
		مرض ينشأ من نغص	beriberi
		فيتامين ب (البروى)	bezous
		تزيان	Wini
		احتياار	

حلقة عطرية	aromatic ring	بيكربونات	bicarbonate
تصلب الخراشيم	arteriosclerosis	بيلة	bile
شريان	artery	البيرومين	biomining
الاستسقاء	ascites	مركب ذو نشاط حيوي	bio-active compound
الطهارة	asepsis	اختبار النسيم الحيوي	bioassay
مطهر	aseptic rearing	الفحص الحيوي الكماوي	biochemical examination
مطهر ضد الفح	aseptic supereration	الاكسجين الحيوي الكماوي	biochemical oxygen demand (BOD)
تقدير المملغات	assay of residue	المطالوب	biodegradable chemical
داء الربو	asthma	العركب الكماوي الضال	biodegradation
الهرع - التحلل	ataxia	الاسهيار الحيوي	biological activity
التفريزة (التفريز)	atomization	النشاط الحيوي	biological assay method
وهى - معف	atony	طريقة النسيم الحيوي	biological breakdown
الصخور	atrophy	الهدم الحيوي	biological concentration
الانترويس (مصاد التشنج)	atropine	التركيز الحيوي	biological control
جذاب	attractancy	المكافحة الحيوية	biological control agent
مادة حادة	attractant	وسيلة المكافئة الحيوية	biological magnification
العمل الجاذب	attracting action	الكبر الحيوي	biological treatment
جاذبية	attractiveness	العاطلة الحيوية	biosynthesis
تسم داني	autointoxication	الحليب الحيوي	biopsy
الوظيفة الا ارادية للحهاز	autonomic nervous system function	استقبال نسخ من الحد	biotic pesticide
المصن	autopsy	الحى للدمج الحيوي	biotic potential
تشرح الحنة	auxiliary substance	المسد الحيوي	biotype
مادة مساعده (اضافه)	B	الاقتدار الحيوي	birth rate
المعلبات القديم	background residue	الطراز الاصطناعي	bleeding
حل الكثرية	bacteriolysis	معدل الولادة	bleeding
محلل الكثرية	bacteriolysin	الماء	blending
مسلهم الكثرية	bacteriophage	الادما - السرف	blotch
كبح حي الكثرية دون سلها	bacteriostatic action	المزج - الدمج	blood level
طريقة اسخدام الطفوم	baiting method	سره - لطيفة	blood urea nitrogen (BUN)
المعالجة الحرامه (الطعامه)	band treatment	مسوى الدم	bloom acclerator
طريقة الحرام	banding method	سروحين - يورا الدم	bloom regulating agent
معاله الطف	berk treatment	سرع الزهار	blotch
الغلية القاعدية	biosophil	مادة مسطيه للارهار	body weight increase
(من خلا الدم السطحي)	bongle dog (hound)	شره - لطيفة	boiling point
كلب صيد	behavior in soil	رأده وزى الجسم	bone marrow
السلوك في التربه	behavior pattern	قطعة الطليان	borer
السلوك السلوك (محدد)	Bordeaux mixture	سقاء المطام	cat
مزيج بورديو	bottom level	ناب	cat
المستوى الادنى	bottom wood control	قط	cat
مكافحة حشائش الاماق (الفاق)	boundary science	الايض الجذمي	cataract
علم محدود (محملة)	bradycardia	السد - اعطاء عدسة العين	catarrhal
احشاء	bradycardia	نزلة - أزمة تنفسية	causative agent
بطء القلب	bradycardia	عائل سموي	cell fusion
البح	bradycardia	اندماج الغلية - اندماج علوي	

ساق المح	brain stem	ترشيح علوى (ترشح)	cell infiltration
التنفس الحيوي	branchial respiration	وطيفة عصبية مركزية	central nervous function
التحطم	breakdown	الجهاز العصبي المركزي	central nervous system
كسر الحمول	break of dormancy	البنخ	cerebrum (cerebral)
المعالجة بالتر	broadcast treatment	حراج في المح	cerebral abscess
الالتهاب الشعبي	bronchitis	المصح	cerebellum (cerebellar)
شعبة القصبة الهوائية	bronchus	عق الرحم	cervix uteri
قائل الاورع	brush killer	ورم طعري	chalazion
الكثافة الظاهرية	bulk density	مرك ناقل الشحنة	charge-transfer complex
شرفة	bulba	المكافحة الكيميائية	chemical control
استرجاع المنتج الثانوي	by-product recovery	التحلل الكيميائي	chemical decomposition
	C	المصر الكيماوي	chemical injury
المصران الامور	cacoon	الاسم الكيماوي	chemical name
العملية القيصرية	caesarean section	التحول الكيماوي او	chemical or microbial transformation
التصنع	caking	المكتوي	chemical regulation
محل	caif	قواعد تنظيم خاصة بالمركب	chemosterilant
محنى الحاركة	calibration curve	المركب كيميائي	chemotherapeutic index
وقت الحاركة	calibration time	دليل العلاج الكيميائي	chewing type
الحبابة (الكلسي)	callus	النوع القارص	chlorinated hydrocarbon
السرطان	cancer	ايدروجينولات كلورية	chlorine
كلسي - ناب	canine	الكلمور	chloremia
قرعة	canter	المحبب البغضوري (الاصفرار)	cholecystitis
سبد كارباماتي	carbamate insecticide	التهاب المرارة	cholesteatoma
نبتيل الكربوهيدرات	carbohydrate metabolism	ورم شعبي في الاذن الوسطى	cholangitis
الكربنة - الفحم	carbonization	كوليسترول	cholinesterase
محدث للسرطان - السرطة	carcinogenicity	انزيم الكولين استيرز	chondroma
مواد محدثة للسرطان	carcinogens	الورم الغضروفي	chondrioma
قلب	cardia	المشيمة	chondroid
مخلات القلب	cardiac muscle	مضيق	chord plexus
عرض قلبي	cardinal symptom	مغبرة مشيمة	chromatid-type
اكلات اللحوم	carnivora	نوع صيفي - نوع كروماتيدي	chromosomal aberration
مادة حافظة	carrier	شغوف كروموسومي	chromosome-type
غضروف	cartilage	نوع كروموسومي	chronic intoxication
		تسمم مزمن	conglutination
الحد الادنى للمعرض العزمي	chronic low level exposure	الالتصاق	condium
التسمم العزمي	chronic poisoning	كونيدي	conjagation
السمية العزمية	chronic toxicity	الافتراق	conjunctive
اهداب	cilia	رابط	conjunctivitis
جسم هدي	ciliary body	التهاب البلعنة	consolidation
خلل دوري	circulatory disturbance	امساك	contact angle
التليف الكبدى	cirrhosis of the liver	الادماج	contact dermatitis
تقسيم - تصيف	classification	راوية الناس	contact herbicide
التطهير - ازالة الشوائب	clean-up	التهاب الجلد الموضعي	
الامراض العرضية الشخصية	clinical symptom	مسد حائض موضعي	



دراسة وملاحظة أمراض العرس	clinical trial (study)	النسب المومي	contact inhibition
رحفة - رعشة	clone	مسد حشري لاسي	contact insecticide
سحوق صخر خش	coarse dust	السمه الموصمه	contact toxicity
عامل الاختيارية	coefficient of selectivity	السلوت	contamination
عامل اللزوجة	coefficient of viscosity	الاحار الصمغ	continuous cropping
شعره خطأ مقروءة	code misreading	الكمامه الكماويات	control by chemicals
قوة الالتصاق	cohesive force	باسر الكمامه	control effect
عرق بارد	cold perspiring	كمامه الآفات الحشرية	control of diseases and insect pests
باشر بمصاح	collateral effect	والرصه	conventional application
كمامه مسحقة	collective control	الطسق المطدى	convulsive seizure
القولون	colon	بويه مسحقة	cooperative control
دمويه	=====	المكمامه المعاونه	copulation
الخلط	combination	الحماح - الشفح	cornea
النطق المشترك	combined application	عرسه المص	corneal ulcer
الاسم الشائع	common name	عرشه في عرسه العصى	coronary artery
الفرد السحائي الشائع	common squirrel monkey	الريان الباسي	coronary insufficiency
العالية للخلط - التوافق	compatibility	مصور باحي	coronary occlusion
طحق - مصم	complement	اسداد باحي	coronary sclerosis
عامل التثبيت الكامل	complement fixation reaction	مطب باحي	coronary vein
معد	complication	وريد باحي	corpus callosum
ساد بلدى	compost	الحسم الحاسي في الح	corpuscle
استخدام المركبات	concentrate application	حسيه - حلة حه	corpuscle
تركيز	concentration	الحسم الاضر في المص	corpus luteum
حمل	conception	ماك	corrosion
معدل الحمل	conception rate	سم يحدث التاكل	corrosive poison
الحده المومي المعروط	conditional acceptable	الفترة - اللحاه	cortex
المصوح يتناولوه	daily intake	مخال	cough
تكيف - تجهة	conditioning	مضى عاد - طلت	cramp
احتقان	congestion	مبار	criterion (criteria)
		المركز الحرج للمادة فيه المروية	critical missile concentration
الفترة الحرجة	critical period	ناتج الانهيار	degradation product
ميد ذو ثبات على المصاحيل	crop persistent pesticide	سار الانهيار	degradative pathway
نظام الزراعة	cropping system	فاكط - برار	defecta
عاطلة بهيمية (بين النباتات)	crop space application	العمل المتأخر	delayed action
المقاومة المشتركة	cross-resistance	مادة مؤذية - مادة غارة	deleterious substance
الحساسية المشتركة	cross sensitivity	شطب - انعطاب	detection
الغلاف - الفترة الخارجية	husk	تحرير - توزيع	delivery
مفيد - منفل	cuffing	الفرد - التحصيل	demarcation
نوع الزراعة	cultivation type	اختيار احتفال الاجابة	dependence liability test
الاستباب	culture	الرابب - المادة المتعالة	deposit
التأثير العلاجي	cureative effect	توزيع الراسب	deposit distribution
ميد نظري علاجي	cureative fungicide	كفاة الاستقرار للراسب	deposit efficiency
الجلد	cuticle	الاستقرار	deposition
		معدل الترسيب	deposit ratio

جلد حقيقي	cutis vera
ارواق الشرة	cyanosis
طريقة الطبق الاسطواني	cylinder-plate method
المادة الحبيبية الاسطوانية	cylinder-type granule
بوع من القردود	cynomolgus monkey
ماسة (عومله)	cyst
التهاب المثانة	cystitis
سويه المثانة	cystoma

## II

الاستهلاك اليومي للطعام	daily consumption of food
مرض الدمول	damping-off
الحنين الميت	dead embryo
معدل الكفاءة	death rate
فقد مجموعة الكروموسوم	decarboxylation
القشاة الساقط من الرحم	decidua
نوبة سقوط قشاة الرحم	deciduoma
التحلل	decomposition
بانج التحلل	decomposition product
تصعيد	defecation
أعراض نقص التغذية	deficiency symptom
مسقط للأوراق	defoliant
مادة متفككة لاسقاط الاوراق	defoliator
مشوه - عاهة	deformity
انحلال - صاد	degeneration
اسهار	degradation
محتوى الانهيار والنبات	degradation and peristaltic curve
القناة الهضمية	digestive canal
الجهاز الهضمي	digestive system
مادة مخففة	diluent
تخفيف	dilution
معدل التخفيف	dilution ratio
مسطور - مزدوج	dimer
طريقة التلق أو الفهر	dipping method
تعليمات للاستخدام الآمن	direction for safe use of pesticide
تعليمات الآفات	direction for use
تعليمات للاستخدام	disappearance curve
محتوى الإغصاة	discoloration
تغير اللون	discriminating dosage
الجرعة المميزة	disease control
مكافحة المرض	disinfectant of stored fruit
مظهر للكشور المخزونة	dispensibility
التشتت - التفرق	dispensing agent
مادة مفرقة	dispersion
التشتت	disposal
التخلص من المخلفات	

توزيع الراسب	deposit spectrum
حصى - صوط	depression
مشتق - مادة ثانوية	derivative
نسم الجلد	dermal toxicity
التهاب الجلد	dermatitis
مصعب الحساسية	desensitization
مادة مجففة	desiccant
الانحداد	desorption
تعرير الجلد	desquamation
الحد الممكن الكفاف عنه	detectable limit
مقدير	determination
فقد السم	detoxication
طريقة ازالة السم	detoxication method
علاج لزالة السم	detoxication therapy
اللزوجة المتزايدة	development velocity
داء البول السكري	diabetes mellitus
التشخيص	diagnosis
معالجة البحر الفطره المانلة	diagonal dibble treatment
المعمل الفشائي	dialysis
الحجاب الحاجز	diaphragm
الاسهال	diarrrhea
الخطأ المتوسط	encephalopalon
نظام غذائية معين	dietary feeding
مستوى التغذية الخاصة	dietary level
الانتشار	diffusion
سائل الانتشار	diffusion coefficient

سوية اللطب	detrolling
تساقط	dropping
داء الانتفاخ	dropsey
يغمر بالماء	drown
الحساسية الناشئة	drug allergy
عن الدواء	
طلع جلدي ناشئ - عن عاتلي الدواء	drug eruption
جفاف الفم	dryness in mouth
نظام ذو طول موجي مزدوج	dual wavelength system 2
الحصى الانتنى عشر	duodenum
الأم الجافية	dura mater
دوام مدة التعرض	duration of exposure
مسحوق تصفر	duval
الفاعلية للتعبير	dustability
المطبة مسحوق التعفير	dust coating
مسحوق مخفف	dust diluent
تعفير المسحوق	dust formulation
عملية التعفير	dusting

سدب	dissipation	العدم	dwarf
عامل الفصل	dissociation factor	كارت اسعال مطراب الرى	dye spray card (for ULV)
وزج	distribution	الطوة المساهم فى المعر	
اضطرابات وطمعه	disturbances of function	سو' الهم	dyspepsia
دواء مدر للبول	diuretic	عسر البلع	dysphagia
دوار - دوحة	dizziness	عسر البص	dyspnea
معم حوى لساده الموب	dominant lethal assay		L
مانح	donator	الموب المكر	early death
حمول - سوبف الباط	dormancy	الدر المكر	early seeding
كاسر الحمول	dormancy breaker	الطام السئ	ecological system
الرسا' الحمول	dormant spray	مسوى الصرد الاصهادى	economic injury level
(سوبف النشاط)		الطام السئ الباط	ecosystem
الحره	dosage	جارحى - سوه - انحذاب	ectasy
مصحى علامه الموب بالحره	dosage-mortality curve	الاكرما (مرى حلى)	eczema
مصحى الاسحاص عى الحره	dosage-response curve	الاسما'	edema
الجرمه	dose	مرض الصمر المساب (العال)	effective swath width
الجرمه العلاجه	dosis curative	الباسو على الحبل البالى	effect on next generation
الجرمه السامه	dosis toxica	كما' الاسفاده مى المدهه	efficiency of food utilization
بطاطه المعارف (الصحب)	drained application		electric charge
مطبعه التداوى	dressing	سحبه كبرسه	electrocardiogram (ECG)
الاسنار بالزجاج	drift	صوره كبرسه لمعل العلب	electro-encephalogram (EEG)
حظر الاسنار بالزجاج	drift hazard	صوره كبرسه للذماغ	electron capture detector (ECD)
		الكاف المائد للالكروبات	esophagus
نظام نقل الالكترونات	electron transport system	الرى	esterase
البهجرة الكهربيه	electrophoresis	استرير	
ارالة	elimination	(انزيمات تحلل الاخرات)	estimated dose
ازاحه - تعريك	elution	الجرمه المستتجه	estimated human intake
ترويق	elutriation	كميه الفذا' المفره للانسان	euchromatin
انسداد فى الرماء الدموى	embolism	صبنى حلقى	eukaryote
سداده لى رماء دموى	embolus	ذوات النواء الحلقبيه	eumycetes
مكافحه طارئة - مكافحه ضروريه	emergency control	الطفرات الحلقبيه	evaporation
حايبر الانبعاث	emission standards	تخمير	excision repair
انتفاخ الرقه	emphysema	اصلاح الاحتفال	exciting cause
الغالبية للاحتلاب	emulsibility	سروات الجسم	excrete
احتلاب	emulsification	(الرقق - المول ٠٠٠)	
ماده مستحلبه	emulsifier	سم خارجى	exotoxin
ماده تساعد على الاحتلاب	emulsifying agent	حيوانات التجارب	experimental animal
مستحلب	emulsion	انفجارى	explosiveness
الذماغ الانتهاهى	endbrain	استنزاف الدم	exsanguination
التهاب الشفاف	endocarditis	الصله الباسطه	extensor
الذده الصماء	endocrine gland	المخلفات الخارجيه	external residue
التهاب بطانة الرحم	endometritis	الامراض الخارجيه	external symptom
بطانة الرحم	endometrium	الاحتلال	extraction

سم داخلي النبات	endotoxin	ماده في غاية السمية	extremely poisonous substance
فترة التجربة الكاملة	entire experimental period	أقصى درجات الحالة	extremity
التسمم البشري	environmental poisoning	عامل خارجي - عامل عرضي	extrinsic factor
التلوث البشري	environmental pollution	الاستلحاح	exuvation
قياسه نوعية البيئة	environmental quality standard	مقلة العين	eye ball
		هياج العين	eye irritation
			F
السلام الأيضي	enzyme system	رباط	fascia
خلايا قابلة للصبغ بالأوبوس	eosinocyte	بمزد	fasciculate
سرعة الزوال	ephemeron	جرعة معينة	fatal dose
علم الأوبئة	epidemiology	نمخل الدهون	fatty degeneration
إسهال الدج	epiphora	كبد دهني (التدهن)	fatty liver
عناصر وراثية في خلايا الكثرية	episome	القرمة (الفراف)	fawn
خلية طلاشية	epithelioid cell	مجموعة الكائنات الحية	fauna
السمح المبطن	epithelium	طارذ او مانع للتغذية	feeding deterrent
فوق الأكسدة	epoxidation	منشط للتغذية	feeding stimulant
آكل	erosion	أنثى	female
الحماسي - التهاب جلدي	erythema	وريد مغدي	femoral vein
حمرية	erythra	غشاء جنيني	fetal membrane
الكرية الحمراء	erythrocyte	جنين	fetus
ندبة (من اثر الحرق)	eschar	ليفين	fibrin
ليفين	fibrinous	الفاون الجسمي الخاص بالفضا	Food Sanitation Law
الورم الليفي	fibroma	عدم انطرازي	forced ignition
ورم ليفي مغلي	fibromyoma	باطط	forceps
التليف	fibrosis	معلومات التنبؤ	forecast information
التحول الليفي	fibrous transformation	علم اعراف الغايات	forest pathology
اختبار حقلي	field test	العمل التوليدي (التشكيلي)	formative action
تجربة حقلية	field trial	مستحضر الصيد	formulation
وزن الجسم النهائي	final body weight	طرفة ميكرو النجم	forward mutation
المعيار النهائي لضمان النوعية	final date of quality guarantee limit	كثرة - جزء	fraction
مادة محبة ناعمة (دقيقة)	fine granule	تكرار الاستعمال	frequency of use
النفوثة	fineness	سرعة الانتشار (الميل)	fruit bearing accelerator
السمية على السمك	fish-toxicity	نظم تباطؤ النار	fruit-drop regulator
توبة عرض	fit	مادة مفعلة للإنتار	fruit thinning agent
كاشف الامتثال الأيوني	flame ionization detector (FID)	مسخن - مادة تدخين	fumigant
كاشف الامتثال الضوئي (لللمب)	flame photometric detector (FPD)	علبة التدخين	fumigation
كاشف الامتثال الأيون حراري	flame thermionic detector (FTD)	الغزل ضد الفطريات	fungicidal action
		النشاط ضد الفطريات	fungicidal activity
		سبب فطري	fungicide
		الغزل المسهل للفطر	fungiolytic action
		الفطر	fungus
تسحب - تلبد	floculation	ايقاد مؤقت للنمو الففري	fungistatic action
طفو - تعويم	floatation	الفطر	
الطابعية للانسياب	flowability	حاملة الجور	furrow application

الطائفة التكوين الرعاوى	foamability	مشيمة سدجة	fused placenta
رغوى	foamy		
بؤري	focal		G
ضبابي	fogging	صفراء - قرح جلدى	gall
الحاملة على المجموع	foilage application	الحوصلة المعفراوية	gall bladder
الخضري		خلبة معوربة (مقمة)	ganglion cell
الحاملة على الاوراق	foliar application	الصمرينا (الوالب)	gangrene
حوصلة	follicle	الوصل الحمدى	gastric irrigation
منطقة الاعذية والزراعة	Food and Agriculture Organization (FAO)	غسل ممدى	gastric lavage
ادارة الاعذية والدوية	Food and Drug Administration (FDA)	التهاب المعدة	gastritis
جانب للثذبة	food attractant	مدى معوى	gastrointestinal
السلسلة الغذائية	food chain	الطلاج الحصى	gene therapy
استهلاك الغذاء	food consumption	العمل العام	general action
كفاءة التغذية	food efficiency	السلوك العام	general behavior
عامل الغذاء	food factor	الاساسيات العامة المحددة	general principles governing the use of food additives
القانونى الصحى الخاص بالطعام	Food Hygiene Law	الغذاء	general symptom
الغذاء المتناول	food intake	الغسل العام	general view
عضو تناسلى	genital organ	الماطر العامة	generation test
حيوان خالى من الحراشم (لا جرثوم)	germ-free animal	اعتبار الجيل	ground application
تربية خالية من الجرثوم (لا جرثومية)	germ-free rearing	استخدام ارض	growth curve
انوية انساث جرثومية	germ tube	منحنى النمو	growth inhibition of flower stalk
مسرع للاناث	germinating accelerator	منطقة نمو سويقة الزهرة	growth inhibitor
مثبط للاناث	germinating inhibitor		growth retardant
الاناث	germination	مثبط للنمو	growth retardant
فترة العمل	gestation period	مؤخر للنمو	guarantee limit
التهاب اللثة	gingivitis	حد الضمان	guideline
القاسمة	gizzard	الدليل	guinea-pig
النظام البيئى الشامل	global ecosystem	حزير هينيا	gummi
التهاب الكبيبات	glomerulonephritis	التورم المصفى	
كبيرة	glomerulus		II
التهاب الكلى	glomerulitis	نحلل كرات الدم	haemolysis
جلوكوز	glucose	حدية الدم (هيموسيدريس)	haemouderin
العصاف - الثفانة	glume	صف فترة الضمان	half-life interval
جلوتاميك اوكسالو	glutamic oxaloacetic transaminase (GOT)	صف فترة القيمة	half-value period
ترانس - امينيز	glutamic pyruvic transaminase (GPT)	الهمنز	hamster
جلوتاميك سروزفك نراس - امينيز	glycogen	(حيوان من القوارض)	
جليكوجن	good agricultural practice	الصلاية	hardness
تدريب زراعى جيد	good agricultural use	الفضى	hatchability
استخدام زراعى جيد	gramineae	مضى النباتات الخفسلة	haustorium
نحلى - عشى	graminifera	متند طلع جلدى مؤلف	have a rash
حبوب	graminifera	صداع	headache
	graminifera	تاريخ متواتر	heading date
	graminifera	(تاريخ لا متين)	
	graminifera	الثام - اندمال	healing
	graminifera	قلب	heart
	graminifera	الذبح - حرقه فى قم الحدة	heartburn

بحسب طريقة التطعيم	granulating by coating method	ورم عرقى دموى	hemangioma
بحسب الطريقة المبللة	granulating by wetting method	رأب دموى (هيماتوكريب) (محتويات خلوية في الدم)	hematocrit (HCT)
الحب	granulation	سبحه مكريات الدم	hematological finding
سبح حسب	granulation tissue	سبح مكريات الدم	hematological values
ماده حبه	granule	سبحه مكريات الدم	hematologic finding
استخدام الحبيبات	granule application	سبح الدم	hematology
حله حبه	granulocyte	ورم دموى	heraform
الورم الحصى	granuloma	سبح مكون الدم	hematopoietic tissue
ماده الدماغ السحابه	gray matter	توكس دموى -	hematoxin
منافذ اعطاء حقن كسر	greater omentum	ربط دموى	
اختبار في الصوب	greenhouse test	هيموجلوبين - عصب الدم	hemoglobin
حشره رحاله	gregarious insect	ماده تسبب انحلال الدم	hemolysis
بطحن - مطحون	grinding	احلال الدم (زوال العكاش)	hemolysis
فحص شامل	gross examination	نزف رئوى واقر	hemorrhage
ملاحظة شاملة	gross observation	زغنى	hemorrhagic
التهاب الكبد	hepatitis	وطبعة كبدية	hepatic function
الفعل ضد الحشرات	herbicide action		icterus
النشاط ضد الحشرات	herbicide activity	يرقان - صفار	icterus
بهبه حشائش	herbicide	تعريف	identification
تباين اللون (هتروكروماتين)	heterochromatin	انحلال ذاتى	idiocrosis
الحرق في درجات الحرارة العالية	high temperature incineration	استعداد ذاتى	idiocynicry
محلول جلوكوز عالى التوتر (التركيز)	high tonic glucose solution	اللغائى	ileum
عالى المقاومة	highly resistant	الحرقة	ileum
الرش بالحجم الكبير	high volume application	الفعل الفورى	immediate action
تفاعل "صلب" الخاص بالبناء الفوقى	high resistance	مناعة	immunity
علم ابرافى الانسجة	histopathology	طور ناقص	imperfect stage
عاطلة الحفر الوضعية	hole treatment	شواك - عدم نظافة	impurity
شمرة الجفن	hordeolum	تعطيل النشاط	inactivation
هورمون	hormone	حدوث - وجود	incidence
اختبار تقييم المائل الوسيط	host mediated assay	شق - قطع	incision
العلاقة بين المائل والخفي	host-parasite relationship	تعطيل تناول المتنابع	inconsequential intake
منحل بالمالا (هيدروكسالات)	hydrolytate	عدم التناقص	incoordination
انقسام ناتج من الانحلال المائى	hydrolytic cleavage	اندماج - انضمام	incorporation
ايون الهيدريد	hydride ion	زيادة ضغط الدم	increase of blood pressure
التحلل المائى	hydrolysis	زيادة حرارة الجسم	increase of body temperature
التوازن المائى الدهنى	hydrophile-lipophil balance	عليمات على البطانة	indication on label
صفات حب الماء	hydrophilic property	تأثير - استدلال	indication
صفات حب الدهون	hydrophobic property	خامل	inert
استنساخ	hydrops	ماده خاملة	inert ingredient
		احتشاء - استعداد نكروى	infarct
		دورة المدوى	infection cycle
		برشح - رشحاة	infiltrate
		قابل للالتهاب	inflammability

استقاء الصدر	hydrothorax	ابتلاع	ingestion
الهيدروكسلة	hydroxylation	انثاق - شقيق	inhalation
مجموعه الايدروكسيل	hydroxy group	السمية عن طريق الاستنشاق	inhalation toxicity
نبيب - احتقان	hyperemia	تنهيط	inhibition
فرط الحساسية	hyperergy	تنهيط عروج البراعم	inhibition of auxiliary bud sprouting
فرط التكون	hyperplasia	الحائنية	inhibition of electron transfer
فرط الحساسية	hypersensitiveness	تنهيط انتقال الالكترونات	initial body weight
فرط التوتر	hypertension	وزن الجسم الابتدائي	initiation factor
فرط النمو - تضخم	hypertrophy	عامل الحداية	injection
ضعف التحارب	hypoergy	حقن	injection method
ضعف النشاط	hypofunction	طريقة الحقن	injection rate
حالة نقص سكر الدم	hypoglycemic state	معدل الحقن	inoculation
التخامية	hypophysis	تطعيم - تطعيم	
انخفاض ضغط الدم	hypotension		
عدم الأدي	innocuous	محببات غير منتظمة	irregular-type granule
سيد غير عموي	inorganic pesticide	الري	irrigation
الفعل الأيادي ضد الحشرات	insecticidal action	سرعة الانتارة للجلد	irritability to skin
النشاط الأيادي ضد الحشرات	insecticidal activity	قابل للتنبه (الانتارة)	irritable
سيد حشري	insecticide	فاقة دوائية - احتشائية	ischaemia
مكافحة آفة حشرية	insect pest control	عزل	isolation
انتقال بالحشرات	insect transmission	متشابه	isomer
تناول غير مؤثر	insignificant intake	التشابه	isomerization
في موضعه	in situ	الانزيمات المتشابهة	isozyme
انسولين	insulin	إرخ	isthmus
جلد سليم	intact skin	جربان	itchy
مكافحة متكاملة للآفات	integrated control ( of pest )	النهاب ( مرض )	-itis
اختشائية بين الاجناس	inter-genera selectivity		J
جلد - غشاء	integument	برقان	jaundice
الحلد	integumentum commune	الحصى المائم	jejunum
مانع تشبيل وسيط	intermediate metabolite	مفصل	joint
مقاومة وسطية	intermediate resistance	الفعل المشترك	joint action
مخلف داخلية	internal residue		K
مادة قياسية داخلية	internal standard	كراتين - مادة قرنية	keratin
اعراض داخلية	internal symptom	التهاب القرنية	keratitis
حجر زراعي دولي	international plant quarantine	جسم كيتوني	ketone body
حلال	interstitial	اسم النوع	kind name
كائنات الحصى السانية	intestinal flora	كلية	kidney
عص	intestine	نلف الكلية	kidney damage
انسام	intoxication	جهاز تبخير لتركيز	Kuderna-danish evaporative concentrator
داخل الجمجمة	intracranial	المصطحاص	kyphosis
حقن في العضل	intramuscular injection	الحذب	L
حقن في السنتون	intraperitoneal injection	متطلبات الخلقة	labelling requirement
حقن في الوريد	intravenous injection	اختبار حصى	laboratory test
عامل داخلي	intrinsic factor	تنفس صناعي	labored respiration

انعكاس	inversion
لا مغاري	invertebrate
خارج الاسجة العمة	in vitro
(في الاسجة)	
غدر النشاط العضلي	in vitro metabolic activation assay
خارج الجسم	in vivo
في الجسم الحي	involution
استكاس	ion exchange
تبادل ا يوني	ionophores
استيراد ا موس	iris
الحدقة - القرصية	irradiation
نضج	
الفترة البيا حرة	latent period
تسمم متاخر	latent poisoning
لاكتيك - ديهيدروجينيز	LDH = lactic dehydrogenase
التسرب - الترشح	leaching
التسرب	leakage
ورم عضلي	leiomyoma
فبر	lesion
تركيز قاتل	lethal concentration
جرعة قاتلة	lethal dosage
الجرعة الحدية الفاتلة	lethal dose 50 (LD <sub>50</sub> )
(ج ق ٥٠)	
نخليين ميت	lethal synthesis
داء اللولبية النخيلة	leptospirosis
الكرية البيضاء	leucocyte
لوكيميا - انبعاث الدم	leukemia
نقص كريات الدم البيضاء	leukopenia
دورة الحياة	life cycle
دراسة السمية مدى الحياة	life-span toxicity study
دراسة السمية خلال فترة الحياة	lifetime toxicity study
الرباط الاعاصي	ligament
الحيور الكريت	lime sulfur
حد الكشف	limit of detectability
حد الكشف	limit of detection
حد الحساسية	limit of sensitivity
ارتباط	linkage
نسيج دهني	lipid tissue
ورم دهني	lipoma
صفات الحب للدهون	lipophilic property
مستحضر سائل	liquid formulation
وسط سائل	liquid medium
حجم البطن	litter size
كبد	liver

المدء الدمية	lacrimal gland
لمح	lacrimation
بحرة محلة	lagoon
مفصحة - مرققة - شرحة	lamella
السلم	landfill
الحى المظط	large intestine
مهد ضد اليرقات	larvicide
الحنجرة	larynx
موت متأخر	late death
زراعة متأخرة	late seedling
البروز - (الجناء المود	lordosis
الفرقى للامام)	
الرقى بالحجم القليل	low volume application
قضى	lumber
مدين	lumpiness
رقدة	lung
حلية الجسم الاصفر	luteal cell
خروج الوبيرة من الغلاف	luteinization
ورم ومانى امطاوى	lymphangoma
عقدة لمفاوية	lymphnode
غلبة لمفاوية	lymphocyte
تفاعل انحلالى	lytic reaction
	M
نخ - عضلى	maceration
ربط بالكتاب	machine oil
ملاحظات عمية	macroscopic observation
السبب الرئيسى	main cause
التأثير الرئيسى	main effect
المان الرئيسى	male stem
ذكر	male
سوء	malformation
ورم حسيت	malignancy
مدى	mammary
عدة تشيية	mammary gland
محتجب - احتجاب	masking
انتقال الكتلة	mass transfer
الحرارة القصوى	maximal dose
اقص تركيز مسموح به	maximum allowable concentration (MAC)
	maximum no-effect level (MNL)
اقصى مستوى عدم الاثر	maximum safety level
اقصى حد امان	maximum tolerated dose
اقصى جرعة يمكن تحملها	men corpuscular
متوسط كريات الهيموجلوبين	



ليف الكبد	liver cirrhosis	مستوى حجم الكريات	hemoglobin (MCH)
شاحنة (مزيل الورق)	livid		mean corpuscular volume (MCV)
الفعل الموضعي	local action	مستوى القطر	mean diameter
اختبار التهيج الموضعي	local irritation test	نصف الوقت اللازم لحدوث	median knock-down time
باطل محلي	local views	المرجع	KT <sub>50</sub>
طور لوغاريتمي	logarithmic phase	نصف التركيز القاتل	median lethal concentration (LC <sub>50</sub> )
تغطية طولية	longitudinal coverage	(ت. ي. ٥٠)	
سمية طويلة الأمد	long-term toxicity test		
الجرعة القاتلة النصفية	median lethal dose (LD <sub>50</sub> )	الدماغ المتوسط	midbrain
(ع. ق. ٥٠)		الفلج الأوسط	midrib
نصف الحد المسموح به	median tolerance limit	حالة متدلة (غير حادة)	mild case
نصف الحد الممكن تحمله	medial tolerated limit (TLM)	الهيئة الدنيا	minimal medium
المنصف	mediastinum	أقل فترة في نهاية التطبيق	minimum days from last application to harvest or feeding
دواء (علم الطب)	medicine	الحظي حتى الحصاد أو	التغذية
النخاع (اللب)	medulla	أقل كمية يمكن تقديرها	minimum detectable amount
النخاع المستطيل	medulla oblongata	أقل تركيز يحدث تثبيط	minimum inhibitory concentration (MIC)
النخاع العنكبوني	medulla spinalis		minimum lethal dose
النخاع	medura	أقل حرارة مميتة	minimum toxic level
النخاع المستطيل	medura oblongata	أقل مستوى سام	mitosis
ورم قاتل	melanoma	انقسام ضعيف	misceding
نقطة الانصهار	melting point	يغلي في الشفرة	mist spray
تسبب الفناء	membrane damage	رش على صورة رذاذ	mist spraying
النسيج الأوسط	mesenchyme	رش الرذاذ	multicidal action
المساريقا	mesentery	الفصل ضد الأكاروسات	multicide
الطبقة المتوسطة	mesoderm	مبيد آكاروس	mitochondria
مضاد أيضي	metabolic antagonist	ميتوكوندريا	
ناتج أيضي (ناتج تنشلي)	metabolic product	(الحيويات المحيطة)	
التمثيل (الأيض)	metabolism	عدوى مختلطة	mixed infection
ناتج تنشلي	metamorphosis	خلط	mixing
تبدل اللون الاصطناعي	metachromasia	مخلوط	mixture
ما وراء الخلية المناعية	metamyelocyte	مخلوط السيدج الح	mixture of pesticide and fertilizer
التبدل الكامل (التنسج)	metaplasia	طريقة أو كمية الفصل	mode of action
انبثاق	metastasis	حالة متوسطة	moderate case
تطيل البطن	meteorism	مجرة رطبة	moist chamber
بكتريا بولدة الميثان	methanogenic bacterium	محتوى الرطوبة	moisture content
طريقة ضرب ارتفاع قمة	method of multiplying the peak height by the half-wide	الوزن الجزيئي	molecular weight
النقص في نصف العرض		تقدير - ارشاد - تسمية	monitoring
المعالجة بالميثيل	methylation	فرط	monkey
تجمعت جرمية (ميسل)	micelle	كروية موحدة النواة	monocyte
ميكروب - ميكروم	microbe	مزرعة واحدة الجراثيم	monoporous culture
المكافحة الميكروبية	microbial control	النسخ	monstrous
الانحلال الميكروبي	microbial decomposition	معتصر (شرف على الموت)	moribund
مبيد عشري ميكروب	microbial insecticide	موت	mortality

مبيد آفات ميكروسي	microbial pesticide	حرك	motility
كتاف كهري دقيق	microcoulometric detector	شلل حركي	motoric paralysis
الارصاد الدقيقة	micro-meteorology	فار	mouse
فحص ميكروسكوس	microscopic examination	التحرك في التربة	movement in soil
ميكروسم	microsome	الغشاء المحاطي	mucom
		الغشاء المحاطي	mucous membrane
المهاد	mulching	• موزن تيلين (ملاحظة)	nicht befund (N.B.)
مقاومة متعددة	multiple resistance	• تسعة عشر الاستهلاك	ninth decile of consumption
عضله	muscle		no effect level
ليفه عضلية	muscle fibre	المستوى عديم الأثر	no ill-effect level
التبدل الخلقى - طفري	mutagenesis	المستوى عديم التأثير	nom
مسبب التحول الخلقى	mutagenic	التهاب الغم الففري	non-biological degradation
التحولية - التبدلية	mutagenicity	انهيار غم حوي	non effect level
مرات التحول	mutation frequency	ستوى عديم التأثير	normal value
المصنعي الحامى بالفطر	mycelium	القيمة العادية	noxious gas
الميكوبلازما	mycoplasma	غاز ضار بالصحة	nucleophilic reaction
انتساع الحديقة	mydriasis	تفاعل محبب للنواة	nuisance threshold
الذبحة القلبية	myocardial infarction	حد الإزعاج	numb lips
عضله القلب	myocardium	فائد الحسى	nursery bed test
ورم عضلى النسيج	myoma	احتباب المشتل	number of generation
التهاب عضلى	myositis	عدد الاجيال	nursing period
ورم محاطي	myxoma	فترة القتل - فترة الحماة	nursing rate
	N	مدل القتل (الحصانة)	nutritional requirement
المجلس القومى للصناعة	National Council of Pharmacy	المتطلبات الغذائية	nystagmus
العدو الطبيعى	natural enemy	الوراثة - تهيج المقلتين	O
المبيد الحشرى الطبيعى	natural insecticide		objective sample
مبيد آفات طبعى	natural pesticide	القيمة المستهدفة	obligate parasite
صيانة الطبيعة	nature conservation	طفيل اجبارى	occult blood
عشيان - دوار	nausea	دم مستتر	occupational poisoning
التنكرز - موت بوضعى	necropsy = autopsy	تسم مهنى	official testing methods for agricultural chemicals
تفريع الجثة بعد الوفاة	necropsy finding	طرق الاغتيارات الرسمية	off-flavor
تضيعة تفريع الحنة	negatively correlated cross-resistance	للكيماويات الزراعية	oil dropping method
الارتباط السالب للمقاومة المشتركة	negligible intake	فير مقيول الطم	oil solution
التصاوى عبر المؤثر	nematicidal action	طريقة شاطئ الزيت	onset of disease
الفعل النماتودى	nematicide	محلول زيتى	optic nerve
مبيد نماتودا	neoplasia	بداية العرض	optic vesicle
ورم	nephritis	عصب بصرى	oral administration
التهاب الكلية	nephrosis	حويصلة بصرية	oral toxicity
النفرور (دا' كلوى)	nervous system	الحاملة عن طريق الدم	ordinary substance
جهاز عصبي	neuroblastoma	السمية عن طريق الدم	organ affinity
الورم العصبي	neuromuscular poison	مادة عادية	organ-body weight ratio
سم عصبي عضلى		التوافق المضوى	
		النسبة بين وزن المشو والجسم	

توكس الاصاب	neurotoxin
حليه متعادلة	neutrocyte
كربة سقا - مصومة بالاماع	neutrophil
السمادله	
التهاب قطر العظم	osteomyelitis
فتحة - ثغرة	ostiole
الفتحة	ostium
انفجار (اماية شديدة)	outbreak
بيهي	ovary
تطبيق شامل	overall application
عاطلة شاملة	overall treatment
الفعل السام ضد البهي	ovicidal action
بيد ضد البهي	ovicide
وضع البهي	oviposition
الأكسدة	oxidation
مادة مؤكسدة	oxidant
الطفلة الأوزونية	ozonosphere
	P
دهان - طلاء	painting
غفان القلب بسرعة	palpitation
شلل الاعصاب	palsy of nerves
بنكرياس	pancreas
التهاب البنكرياس	pancreatitis
الفعل الكروماتوجرافي	paper chromatography
الورق	
شلل	paralysis
فرط الافراز	parasecretion
دور يتطفل	parasitic wasp
الجهاز العصبي	parasympathetic nervous system
الباراميتاوي	
البرنشية - النسيج الحفوي	parenchyma
مركب اساسي	parent compound
تشويش الحس	paresthesia
حجم الجسم	particle size
توزيع حجوم الجسيمات	particle size distribution
مادة متصرة من الدقائق	particulate matter
معدل الولادة	parturition rate
تفاعل ب ا س	PAS reaction
مجون (مجنبة)	paste
الظواهر العرضية	pathological finding
فسيولوجيا الاعراض	pathological physiology
شعر البدن	pelage
الحوض	pelvis
نفاذية	penetration
حول الغضروف	perichondrium

انحياز مغوى	organotrophy
وزن المغو	organ weight
مطم	os
ماعة (وزم عطس)	osteoma
ميثان اسين حمض	periodic acid methenamin
السرا يودييك	(PAM)
دورية	periodicity
نصف فترة الفساد	period of half decay
فترة منع الاستخدام	period of prohibited use
غشاء يكو العظام	periosteum
الجهاز العصبي الطرفي	peripheral nervous system
التجويف البريتوني	peritoneal cavity
البريتون	peritoneum
التهاب البريتون	peritonitis
الحد المسموح به	permissible level
عصيت - عصيت	pernicious
بذاته - جوهريا	per se
عن طريق الدم	per os (p.o.)
الثبات داخل النبات	persistence in crop
السمية الدائمة	persistent toxicity
مكافحة الآفات	pest control
مبيد آفات لمعالجة التربة	pesticide for soil treatment
مبيد آفات لمعاملات الارض	pesticide for submerged application
الظهور بالمبيدات	pesticide pollution
التسمم بالمبيدات	pesticide poisoning
مخلفات المبيدات	pesticide residue
تحليل مخلفات المبيد	pesticide residue analysis
زيت بترول	petroleum oil
ابتلاع - بلع	phagocytosis
الفعل الدوائي	pharmacological action
تفاد دوائي	pharmacological antagonist
البلعوم	pharynx
الفينول، ميتال	phenobarbital
اغراج الفينول سلفونافثالين	phenolsulfonphthalein
	excretion (PSP)
جاذب جنس (الفورمون)	pheromone
تنشيط ضوئي	photoactivation
تعديل ضوئي	photoalteration
الكيمياء الضوئية	photochemistry
انحلال ضوئي	photodecomposition
تشابه ضوئي	photoisomerization
انحلال بالضوء	photolysis
احلال ضوئي محب للنواة	photonucleophilic displacement

اختزال ضوئي	photo reduction	بوليكسين	photophosphorylation system
تغليق أو بناء عوصى	photosynthesis	(متعدد التغلغ)	polyzamy
مادة نشطة فسيولوجيا	physiological active substance	جسر (التغصيح)	pons
		فريد باس	portal vein
الكسب نباتي - مادة مهلكة	phytoalexin	تخليق البوتاسيوم	potassium efflux
الليكتريا		سمية كاتمة	potentiated toxicity
الأم الحنون	pis mater	تقوية الفصل السام	potentiation
تخضب - تصبغ	pigmentation	اعتثار الأمس	pot test
انتصاب الشعر	piloerection	الداجنة - الفراخ	poultry
مخلوط راتنجيات الصنوبر	pine resin mixture	حد المخلطات السطحي	practical residue limit
نخاس	pituitary	التطيف من الخواهب قبل التماثل	preanalysis=clean-up
المشيمة	placenta	بالغ الدقة	precision
تطبيق تحت النبات	plant foot application	تجربة تجرى قبل اعطاء العلاج السطحي	preclinical experiment
منظم نمو نباتي	plant growth regulator	سابقة - البشير	precursor
وقاية نبات	plant protection	تأهب - استعداد	predisposition
مورد النبات	plant husbandry	مخالطة قبل أو بعد الانبات	pre-(post-) emergence application
قانون وقاية النبات	Plant Protection Law		pregnancy rate
حجر زراعي	plant quarantine	بمدل الحمل (الحبل)	pregnancy term
البلازما	plasma	نوع الحمل	pregnant
مخلطة البلازما	plasma clot	حامل - حبل	pre-(post-) harvest application
بلازميد	plasmid	الحاطة قبل أو بعد الحصاد	preharvest interval
انحلال البلازما	plasmolysis	فترة ما قبل الحصاد	preharvest use
مبيد (من الدم)	platelet	استخدام ما قبل الحصاد	preimplantation loss
عشا - البلورا	pleura	الغدد قبل الزرامة (الفرس)	premature beat
التهاب البلورا	pleurisy	دقة غير كاملة	prenatal method
نمية	plica	طريقة قبل الولادة	pre-(post-) planting application
التهاب الرئة	pneumonia	طريقة الحاطة قبل أو بعد الفرس	preservative
طفرة بوضعية	point mutation	مادة حافظة	pre-(post-) sowing application
سم	poison	الحاطة قبل أو بعد الفر	pre-(post-) transplanting herbicide
طعم سام	poison bait	مبيد حشاش قبل أو بعد الشتل	preventive effect
صندوق الطعم السام	poison bait box	تأخر وقائي	preventive application
طريقة الطعم السام	poison bait method	الحاطة الوقائية	preventive fungicide
تشخيص التسم	poisoning diagnosis	مبيد فطري وقائي	preventive value
التسم من الكيماويات	poisoning from agricultural chemicals	الكفاءة الوقائية	primary emulsion
الزراعية		انسلت أولى	primary shock
ميكانيكية التسم	poisoning mechanism	صدمة أولية	primer effect
طعم سام	poisonous bait	تأثير أولى	
مادة سمية	poisonous substance	طغج جلدي	resin
تلوث	pollution	نار	resin
مكافحة الطوث	pollution control		
مبيد آفات لا يحدث تلوث	pollution-free pesticide		
البلمرة (تضاف الاصل)	polymerization		
الفعل الاساسي	principal action		
حد الامان المحتمل من	probable safe intake for		

طريق التناول مع الطعام  
تعديل الاختلالات الاحصائية  
التجانب المستقيم  
تشعب (تكاثر)  
الفعل طويل الاثر  
البروتينز  
غاز دافع في الابروسولات  
التوقيت المناسب للتطبيق

غدة البروستاتا  
مبيد فطري وقائي  
القيمة الوقائية  
سم بروتيولازمي  
الغياض الموقنة  
مادة ذات احتمال عاشر  
سرطاني

شكاوى عامة  
لب  
سعي  
اسنان العن  
طاوة  
مطح  
ضج (مديد)  
التجانب الكلبي وموضها  
فتحة السواب

رباعي الاقطار  
الفعل السريع

السار (الكلبي)  
أرسب  
مادة ذات نشاط اشعاعي  
مخلفات الاشعاع  
النشاط الاشعاعي  
صورة واشعاعية دائية  
كاشف الآثار الاشعاعية  
ظاهرة رالي  
دراسة مدى التغذية  
الفعل السريع

الجهاز التنفسي والقلب  
وعائي  
الجهاز التنفسي  
القائوية

man (PST)  
probit analysis  
proctitis  
proliferation  
prolonged action  
pronase  
propellant  
proper timing for application  
prostate  
protective fungicide  
protective value  
protoplasmic poison  
provisional standard  
proximate carcinogen

public complaints  
pulp  
puls  
pupil  
purity  
purulent  
pus  
pyelonephritis  
pylorus

Q

quadrilateral  
quick action

III

rabies  
rabbit  
radioactive material  
radioactive wastes  
radioactivity  
radioautography  
radiotracer  
Rally's phenomenon  
range-finding feeding study  
rapid action

respiratory and cardiovascular system  
respiratory system  
respiratory system

ثابت المعدل  
اعادة الاتحاد  
اعادة الاتحاد بهدف  
التصحيح  
توصيات مكافحة الآفات  
التركيز الموصى به  
احتار ركس  
استرخاع  
المستقيم  
عوده (تكرار)  
كريمة صلبة حنثا  
طريقة الفيل المحتار  
فعل امكاسي

احمرار  
سجل  
سعراب التطعيم  
حس منظم  
اعادة الحقن  
اعادة العزل  
ماده تنسجه  
عامل الانحراج  
علاج (دواء)  
الفعل الممد  
فتره الكلبي

اناسب ناله كلويه  
حامله مكروه  
طارد

ماده طاردة  
الفعل الطارد  
تكرار حقن الطاهرة تمت  
فعل الظروف  
دراسة الكائن  
النشاط الباقي للمخلفات  
العامليه الباقية للمخلفات  
الطعم المتخلف  
ناب المخلفات  
مفاتيح المخلفات  
سمية المخلفات  
مخلفات  
حلل المخلفات

الصلبة  
(احدى طبقات العين)  
الجنف (الزير)  
دا الكفر

rate constant  
recombination  
recombination repair  
recommendation for pest control  
recommended concentration  
Rec's assay  
recovery  
rectum  
recurrence  
red blood cell (RBC)  
reduced film method  
reflex  
redness  
registration  
regulation codes  
regulator gene  
resinjection  
resolution  
related substance  
releasing factor  
remedy  
remote action  
renal cortex  
renal tubule  
repeated application  
repellency  
repellent  
repellent action  
reproducibility  
reproduction study  
residual activity  
residual effectiveness  
residual flavor  
residual persistence  
residual property  
residual toxicity  
residue  
residue analysis

achara  
scoldhouse  
scorbutus

صنف مقاوم	resistant variety
تأخير النضج	retardation of maturation
الوقت اللازم لظهور ثمة	retention time
محتوى الكربون عند التحليل	
(وقت الاحتفاظ)	
الشبكة	retina
معالجة منطقة	retouching application
إعادة استعمال	reuse
الاسوزية العكسية	reverse osmosis
عكوس (مطلوب)	reversible
قيمة معدل الانسياب	Rf value
ورم الغدة المخططة	rhabdomyoma
فرد هندي صغير الذيل	rhesus monkey
فلوج	rhiz
معالجة السواقي	ridge application
المحصول المناسب في الأرض	right crop for right land
الناسية	
فترة النضج	ripening period
نصف فترة البقاء	RL <sub>50</sub> =median residue-life-period
مكافحة القوارض	rodent control
رتبة القوارض	rodentia
مبيد لمكافحة القوارض	rodenticide
سرعة تكوين الجذور	rooting accelerator
مخلوط القلغونية	rosin mixture
معالجة المخطوط	row treatment
المساحلة الجريان	run-off

## S

الاستخدام الزراعي الآمن	safety agricultural use
تقييم الأمان	safety evaluation
عامل الأمان	safety factor
حد الأمان	safety margin
الغدة اللعابية	salivary gland
الربالة (اللعاب)	salivation
الترمم	saprophytism
غمد غشائي	sarcolemma
ورم لحمي غشبي	sarcom
جرب الساعية	scab
العظم الكتلي	scapula
تصلب الأنسجة	sclerosis
ضوء ذو موجات قصيرة	shortwavelength light
تأثير جانبي	side-effect
منحنى شبه بحرف السين	sigmoid curve
اختلاف متدوي	significant difference
تطليق باللفظة	silver impregnation

فحص جامعي (الختبرات)	screening
للتمييز والمقارنة	
الإنبات الثانوي	secondary emission
إفراز	secretion
حد السمية الآمن	secure toxic level
راسب	sediment
خطية البذور	seed coating
مطهر يعامل على البذور	seed disinfectant
تطهير التكاثر	seed disinfection
معالجة مرائد البذور	seed furrow treatment
حوسم البذار	seeding time
طور البادرة	seedling stage
جزء	segment
الامتصاص الاختياري	selective absorption
مبيد حشائش متخصص	selective herbicide
مبيد حشري متخصص	selective insecticide
سمية اختيارية (متخصصة)	selective toxicity
حساسية	sensitivity
استحساس	sensitization
حالة خطيرة	serious case
مصل القوام	serum
مصل	serum
المصفات الكيميائية الحيوية	serum biochemistry
للمصل	
الميكروليب المصل	serum electrolyte
بروتين المصل	serum protein
حالة دمهم	serum test
افراز السوائل	serum
مادة جاذبة جنسية	sex attractant
اختلاف الجنس	sex difference
افراز جنسي	sex pheromone
(مادة جاذبة جنسية)	
عضو جنسي	sexual organ
شكل	shape
تشكيل	shaping
عضو للعدمة	shock organ
حيوان ذو فترة حياة قصيرة	short life animal
قصر النفس	shortness of breath
اعتبار السمية على المدى القصير	short-term toxicity test
مخزن فراغ	space fumigant
تدخين فراغ	space fumigation
اختلاف الأنواع	species difference
النشاط المتخصص	specific activity
مضاد متخصص	specific antagonist

متحضر مادة فضالة مفردة	single active ingredient preparation
جيوب	sinuses
مكان التأثير	site of action
حجم	size
عمله هيكله	skeletal muscle
الهيكال العظمي	skeleton
جلد	skin
هياج الجلد	skin irritation
فعل بطيء	slow action
التخلص من الوحل	sludge disposal
الحصى الأوسط	small intestine
ضباب دخاني	smoke
تدخين	smoking
كيمياويات لللدغ	smoking chemicals
عضلة نامدة (علاء)	smooth muscle
طريقة الطبخ	soaking method
تلوث التربة	soil contamination
مطهر للتربة	soil disinfectant
مدمس (مضغ) للتربة	soil fumigant
الدمس في التربة (الدمج)	soil incorporation
حقن التربة	soil injection
مخلفات في التربة	soil residue
مطعم التربة	soil sterilant
معالجة التربة	soil treatment
اشعة الشمس	solar radiation
مستحضر صلب	solid formulation
وسط جلب	solid medium
الذوبان	solubility
الذوبانية	solubilization
محلول	solution
مذيب	solvent
الجهاز العصبي البدني	somatic nervous system
مقياس (لقياس الارتفاعات)	Sonde
مهاب	soot
حزبة سويت	Soret band

الوسط الثابت	stationary phase
الثابتة (القوام)	stature
طريقة البخار الضبابي	steam fog method
مقم	sterility
مطيلة التعقيم	sterilization
الفعل التعقيم	sterilizing action

الكثافة النوعية	specific gravity
حيوان محصن حالي من الأمراض	specific pathogen-free animal
مادة ذات سمية متحصنة (مضرة)	specified poisonous substance
ماس الطيف	spectrometry
الخصبة	spermary
السطح	spermatid
الحلية الحزنومية الذكورية	spermatogonium
جسمه ذات شكل كروي	sphere-type granule
العمله العاشره	sphincter
الحبل الشوكي	spinal cord
العمود الفقري (سوء)	spine
الطحال	spleen
التهاب الطحال	splenitis
ارتداد لحظي	spontaneous revertant
اختبار انبات الحراشيم	spore germination test
سوء (يتكاثر بالانقسام البعدي)	sporulation
بقعة - لطفة	spot
معالجة موضعية	spot application
رش	spray
حدولة الرش	spray calendar
خریطة السواقي الملطي سى محاليل الرش	spray compatibility chart
مادة ناشرة	spreader
عامل الانتشار	spreader factor
صفا الانتشار	spreading property
سرع لخروج الأنطا	sprouting accelerator
مشط لخروج الأنطا	sprouting inhibitor
صاني	sputum
علية مطونة	stab celi
ثباب	stability
مثبت	stabilizer
مادة مثبتة	stabilizing agent
الانحراف القياس	standard deviation
مادة لقياسية	standard substance
تجويع (جوع)	starvation
الركود الدوي أو الحوي	stasis
التعلق	susceptibility
فترة التعرض (الدك)	susceptible period
عرض مجرة الرش	swath width
انتفاخ	swelling
مخزير	swine
جذع سمثاوى	sympathetic trunk

اعانة تأشيرية (مراعية)	steric hindrance
العظم (صدر)	sternum
مادة لاصقة	sticker
كارت لاصق	sticky card
معدية تؤدي للحقن	stifling feeling
ولادة حبيب مسدود	stillbirth
تنشيط (تحفيز)	stimulation
سم معدى	stomach
سلالة	stomach poison
عملية الاستخلاص	strain
	stripping = extracting operation
السدى (نسج ضام)	strut
السمية الاختيارية وعلاقتها بالتركيب الكيميائي	structure-selective toxicity
مقصوع (غرس)	stunt
سمية تحت حادة	sub-acute toxicity
سمية تحت مزمنة	sub-chronic toxicity
حقن تحت الجلد	subcutaneous injection (i.e.)
عينة شحمية	subjective sample
تركيز فيرو ميت	sublethal concentration
طريقة المعالجة بالفزر	submerged application
بديل	substitution
مادة خلاص	substrate
تطبيق متتابع	successive application
فترة الرعاية	weaning period
تجريب فائق	superovulation
تفح	suppuration
فوق الكلورة	suprarenal
مادة ذات نشاط سطحي	surface active agent
الجذب السطحي	surface tension
فترة البقاء	survival time
حيوان حي	surviving animal
الحساسية	susceptibility
تأثير ملاحظ	therapeutic effect
معالجة (مداواة)	therapy
طريقة الفصل على رقائق	thin layer chromatography (TLC)
الكروماتوجرافي	throat disorder
عدم انتظام عمل الحشرة	thrombocyte
غلبة التجلط	

حاملة مرضية	symptomatic treatment
اتصال	synapse
التزامن (ظهور أعراض مرضية في وقت واحد)	syndrome
تنشيط	synergism
مادة متشعبة	synergist
مبيد عصوي متعلق	synthetic organic pesticide
الفعل الجهازى	systemic action
التأثير الجهازى	systemic effect
مبيد فطري جهازى	systemic fungicide
مبيد حشري جهازى	systemic insecticide
	T
قرص	tablet
هدف	target organ
انحياز (تنسيق)	taxis
صنعي - فني	technical
الحد اليومي الموقت	temporary acceptable
المسحوق يتناوله	daily intake
الفعل الموقت	temporary action
الحد المسحوق بوجوده مؤقتا	temporary tolerance
دائرة (وتر المحسوب)	tension
كمية التناول اليومي الممكن تناولها	tentative negligible daily intake
مادة معدلة للتشوهات الخلوية	teratogenic
ظاهرة التشوهات الخلوية (المسببة)	teratogenicity
اختبار التشوهات الخلوية	teratogenicity test
علم المسوخ والتشوهات	teratology
وزن الجسم النهائي	terminal body weight
كمية المتبقيات المتبقية	terminal residue
اختبار وطريقة تكوين المناع المصلي	test of myelopoietic function
كائن حي للاختبارات	test organism
مادة اختبار	test substance
التسمم	testis
تفاعل مع عمل الحامض بمطية الببتا القوي	the Hill reaction
معالجة (دوائى)	therapeutical
مبيد حشائش ينتقل داخل النبات	translocating herbicide
انتقال داخل النبات	translocation
ينتقل	transport
ارتعاش (الرتجاف)	tremor
مترسب (منسق)	trimer



ثrombosis	تجلط
thrombus	خثرة
thymus	الغدة المعترية العنقية (الثيموسه)
thyroid	درقي
thyroid gland	الغدة الدرقيه
timely application	تطبيق راس
time-mortality curve	محن الملائه من الموت والوقت
tissue culture	زراعة الانسجه
tolerance	التحمل
tolerance for pesticide residue	حمل سلع المدا
tolerance level	مستوى التحمل
tonic and clonic convulsion	تشنجات تونيه وارساحيه
tonsils	بوتر
top dressing	تغطية سطحية
topical application	حاملة قمية (وصعيه)
total count	التعداد الكلي
total diet	عذاء كامل
total diet study	دراسة التذنيه الكامله
toxicant	سم
toxic crystal	للملورات سامة
toxic dose	جرعة سامة
toxic group	مجموعة سامة
toxicity	السمية
toxicity to fish	السمية على السمك
toxicological property	الصفات او الخصائص السامة
toxicology	علم دراسة السموم
toxic symptom	اعراض التسمم
toxin	سم (توكسين)
toxoid	تكسيد (توكسين موهي)
trachea	القصة الهوائية
transcription	نسخ
transduction	الانتقال العارض
transformation	تحول
transient	رائل (عابر)
vaginal plug	سدادة مهبلية
valid period of registration	الفترة القانونية للتسجيل
valva	مفراعي
vapor action	الفعل البخاري
vapor pressure	الضغط البخاري
varicella	جدري الماء
vas deferens	الوعاء المنقل

مركب في حالة ثلاثيه الخافه	triplet energy state compound
ثلاثي الأقطار	triradial
اصاغ المدع	trunk painting
درسه (جذبه)	tubercle
ورم	tumor
اعتبار تناول الطعام لمدة عامان مسالين	two-year dietary administration
U	U
فرحه	ulcer
فوح	ulcus
فرحه نافه	ulcerous perforation
الرش -الجمع المساهي في الصفر	ultra low volume spray
الأشعة فوق البنفسجه	ultraviolet light
المسبب النهائي للسرطان	ultimate carcinogen
محلول متناهي في المصغر	ULV solution
عدم الوعي (الانماء)	unconsciousness
مادة تلك الارتباط	uncoupler
تطبيق متعاس	uniform application
مخلفات عرسية	unintentional residue
الافراسي الوحدوي	unitary hypothesis
العمومية ... العالمية	universality
مطلوبة منظمة	unsteady step
تأثير صاكسي	unsteady effect
عدم تحاسن التظنن	ununiformity of application
بولينية الدم	uremia
مجرى البول	urethra
تحليل البول	urinalysis
المثانة البولية	urinary bladder
الجهاز البولي	urinary system
مكون الصفراوين	urobilinogen
فترة السماح بالاستخدام	use-permitted period
الحرمة العادية	usual dose
الرحم	uterus
نحوب (تكون فحواب)	V
مكافحة الحشاش	weed control
نظام تواجد واسمار الحشاش	weeding spectrum
قاتل الحشاش	weed killer
مغن طري	wet rot
القابلة للبلل	wettability
محول تامل للبلل	wettable powder
مادة مللة	wetting agent

ناقل	vector	كرية دموية مصابة	white blood cell
جهاز عصبي لا ارادي	vegetative nervous system	المادة السجما	white matter
سرور للآساب	vegetation accelerator	صوره اسعه داسه لكل الحزم	whole body autoradiography
وريد	vein		wildlife
الوريد الأاوف	vena cava	الصاء السره	wilt
رصفان بطس ولعن	ventricular flutter and fibrillation	مذل	witches broom
بطس	ventriculus	مرض بكسه الساحر على	
مقاره	vertebra	السااب	World Health Organization (WHO)
دوار ادى	vertigo	مطمه الصحه العالمه	wryneck
حويمله	vesicle	صفر العى	X
لروحه	viscosity		x-body
قشره محربه	visual cortex	حزم اكس الساب عن الاماه	xylopagy
تعا عل حوى	vital reaction	العروسه	Y
السرس	vithgo	الزبلواى (كل الحزم)	yellowing
حشره بلد اءا	viviparity insect		Z
مطار	volatility	الاصفرار	zeolite softener
مطبر (سحر)	volatilization	معم الرولوب	zero tolerance
مفل	vomiting	صفر الأاب	zoospore
طربفه التفو	vomiting method	نوع حوانى	
	W		
حوان من دوات الدم الحار	warm-blood animal		
مفل فاسد	waste load		
معاظه الماء العاسد	waste water treatment		
مصبه ملوث للماء	water pollutant pesticide		
تلوث الماء	water pollution		
نوعيه الماء	water quality		
معاير نوعيه الماء	water quality criteria		
مطار للماء	water-repellency		
حاكم لسرب الماء	water azal		
مسحوق قابل للذوبان فى الماء	water-soluble powder		
ضعف	weakness		
التجويه	weathering		

رقم الأمداع

٩٥/٧٢١١

I. S. B. N.

977 - 258 - 082 - 9



## كتب الدار العربية للنشر والتوزيع

- في العلوم الزراعية :
    - المحاصيل والبساتين :
      - موسوعة عيش الغراب العلمية : ..... محمد على أحمد
      - عيش الغراب البرى والكساء (الترفاس)
      - زراعة عيش الغراب
      - طهى عيش الغراب وقرانده الغذائية والطبية
      - التدريبات العملية على زراعة الأنواع التجارية
    - إنتاج محاصيل الخضر ..... أحمد عبدالمنعم حسن
    - مقدمة فى علم المحاصيل : أساسيات الانتاج ..... عبدالعظيم أحمد وآخرون
    - محاصيل الخضر ..... طومسون
    - أساسيات إنتاج الخضر وتكنولوجيا
    - الزراعات المكثفة والمعمية ..... أحمد عبدالمنعم حسن
    - سلسلة العلم والممارسة فى زراعة وإنتاج محاصيل الخضر :
      - الطماطم - البطاطس - تكنولوجيا الزراعات المحمية والصوبات
      - الخضر الجريبة والساقية والورقية والزهرية - الخضر الثانوية
      - الخضر الثمرية - الترعيات - البصل والثوم ..... أحمد عبدالمنعم حسن
    - سلسلة العلم والممارسة فى زراعة وإنتاج الفاكهة :
      - زراعة وإنتاج الفاكهة فى الأراضى الجديدة ..... مختار محمد ، محمد الزناتى
      - كروم العنب وطرق إنتاجها ..... جميل سوريال وآخرون
      - المشمش ..... مختار محمد ، سمير سيف
    - سلسلة العلم والممارسة لإنتاج الخضر فى الأراضى الصحراوية :
      - أساسيات إنتاج الخضر فى الأراضى الصحراوية - إنتاج خضروات المواسم الدافئة والحارة
      - إنتاج خضروات المواسم المعتدلة والباردة - إنتاج وفسيولوجيا واعتماد بذور الخضر
      - تكنولوجيا الزراعات المحمية فى الأراضى الصحراوية ..... أحمد عبدالمنعم حسن
      - بساتين الفاكهة المتساقطة الأوراق - المستنقعية الخضر - ولیم هـ تشاندلر
      - علم البساتين ..... ج . جانينك
      - النباتات العطرية ومنتجاتها الزراعية والبوتانية ..... الشحات نصر
      - مقدمة فى نبات الزينة ..... روى ا. لارس
    - للدار العربية كتب أخرى فى : (أمراض محاصيل الخضر - أساسيات
      - مقدمة فى علم تقسيم النبات - فسيولوجيا النبات - أساسيات تربية ا)
      - محاصيل الخضر - تربية النباتات المقاومة للآفات - الأسمدة العضوية والأرأ،
      - علم التربة - المدخل فى علم الاستشعار عن بعد).
      - كما للدار كتب أخرى فى مجال الإنتاج الحيوانى - الحيوان - الحشرات -
      - الوراثة - علوم وتكنولوجيا الأغذية - التغذية - تلوث البيئة - العلوم الهـ
      - البحث - العلوم الاجتماعية - العلوم الطبية - كتب أخرى تقوم الدار بتوزيعها
- الدار العربية للنشر والتوزيع ٣٢ ش عباس العقدا  
مدينة نصر - القاهرة ت : ٢٦٢٥١٥٢ - ٦٢٣٣٧٧

Bibliotheca Alexandrina



0288593

الكتاب